

3 3433 06275221 1



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1906.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME VIII.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1906

8 3

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES EXISTANT DANS LES VÉGÉTAUX VIVANTS ET DANS LES PRODUITS DE LEUR DÉCOMPOSITION, SUBSTANCES HUMIQUES, NATURELLES ET ARTIFICIELLES, ET SUR LE ROLE DE CES COMPOSÉS EN PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE ET EN AGRICULTURE;

Par M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

En poursuivant mes recherches sur la Chimie végétale et agricole, j'ai été amené à entreprendre une étude d'ensemble sur les composés alcalins insolubles et en particulier sur les dérivés potassiques existant au sein des végétaux vivants, ainsi que sur ceux qui subsistent dans les produits de la décomposition des plantes mortes, à partir du moment de la disparition de la vie, et au cours de leurs transformations progressives en matières humiques. Ces transformations peuvent, on le sait, avoir lieu soit à la surface du sol, soit dans son épaisseur, en donnant naissance à des substances diverses, azotées et non azotées, qui entrent dans la constitution du sol forestier, du sol arable, du sol des prairies, ainsi que des engrais et des composts employés pour les utiliser. Ces différentes substances sont susceptibles de rentrer en sens inverse dans le cycle agricole, naturel et artificiel, en jouant un rôle essentiel au cours du développement des plantes.

La constitution des matières humiques naturelles est liée étroitement avec celle des matières humiques artificielles : je veux dire celles qui résultent de l'action des acides, ou des alcalis, et même de la chaleur, sur les principes immédiats des végétaux. J'ai dû dès lors étendre mes études aux matières humiques artificielles.

Rappelons, d'ailleurs, qu'au cours de mes recherches de *Chimie végétale et agricole* (t. IV) j'ai publié diverses expériences relatives aux composés potassiques insolubles existant dans les plantes vivantes (p. 54), dans le sol végétal (p. 117), dans les terreaux (p. 57), ou susceptibles de s'y former : notamment par l'action directe de la potasse ou de l'ammoniaque sur l'acide humique artificiel (p. 118, 120 et suiv., p. 143, 157). La soude forme également des composés humiques insolubles, et l'ammoniaque des composés amidés dérivés des mêmes acides.

On sait que l'existence de semblables sels potassiques insolubles est exceptionnelle parmi les composés étudiés communément en Chimie ; elle est d'autant plus intéressante, en Chimie comme en Physiologie, qu'elle devient l'origine de réactions singulières. Les acides qui les constituent appartiennent le plus souvent au groupe des acides à poids moléculaire élevé et polyvalents, résultant de condensations et polymérisations, tels que les silicates et les acides humiques.

C'est pourquoi j'ai cru opportun d'approfondir l'étude de semblables composés, et spécialement les réactions et échanges, susceptibles de déterminer, au cours de la vie végétale et de ses différentes périodes, la fixation et l'élimination des alcalis, entre les plantes et les substances humiques d'une part ; mises en présence, d'autre part, avec les sels solubles de potasse et de chaux, formés par les acides forts et sels faibles contenus dans les eaux souterraines, dans le sol et dans les engrais.

Les problèmes ainsi soulevés sont nombreux et intéres-

sants, et j'en poursuis l'étude aux points de vue multiples qu'ils comportent; ils m'ont occupé pendant une grande partie de l'année 1905. Voici la liste des Mémoires que j'y ai déjà consacrés :

Premier Mémoire. — Recherches sur les composés alcalins insolubles contenus dans les végétaux vivants, et spécialement les plantes annuelles, telles que les *Graminées* (tiges et feuilles), genre *Festuca* (foin).

Deuxième Mémoire. — Mêmes recherches sur les arbres, tels que le *Chêne :* feuilles, tronc et écorce.

Troisième Mémoire. — Sur les composés alcalins insolubles, contenus dans les feuilles mortes.

Quatrième Mémoire. — Sur les composés alcalins insolubles, contenus dans les substances humiques naturelles d'origine organique, telles que le terreau.

Cinquième Mémoire. — Sur les composés alcalins insolubles, formés par les substances humiques artificielles d'origine organique, telles que l'acide humique dérivé du sucre et un composé azoté analogue.

Sixième Mémoire. — Sur les composés alcalins insolubles, contenus dans les produits de la décomposition pyrogénée des végétaux, tels que le charbon de bois.

Je poursuis ces études sur les différents organes et parties de plantes et aux différentes périodes de la végétation, suivant ma méthode ordinaire.

Indiquons d'abord en peu de mots la marche générale et comparative, suivie dans cet ordre d'expériences :

1° *Macérations à froid et à chaud,* avec une grande quantité d'eau pure; on a déterminé le poids total et la composition spéciale de la portion soluble et de la portion insoluble;

2° *Distillation avec l'eau,* au bain d'huile ou de sable,

et *distillations avec des solutions salines,* telles que les solutions étendues de chlorures et d'acétates;

3° *Macérations à froid et à chaud,* avec une solution de *chlorure de potassium*. Dans les macérations à chaud, l'eau évaporée était renouvelée à mesure;

4° *Macérations avec une solution étendue de chlorure de calcium;*

5° *Macérations avec une solution étendue d'acétate de potassium;*

6° *Macérations avec une solution étendue d'acétate de calcium;*

7° et 8° Des expériences analogues ont été faites, pour certain cas, avec une *solution étendue d'acétate de sodium* et avec une *solution étendue d'acétate de magnésium.*

On a déterminé généralement, dans ces essais, les doses de potasse et de chaux existant sous forme soluble et sous forme insoluble, tant dans les matières mises en œuvre (*état initial*) que dans les matières retrouvées (*état final*) après les opérations. Des déterminations semblables ont été faites dans des cas particuliers pour la soude et la magnésie.

Au cours de ces expériences, chacune des matières premières a été analysée et l'on y a dosé :

(*a*). La *matière fixe* à 110° et l'*eau* susceptible d'être évaporée pendant le séjour dans l'étuve, à cette température, jusqu'à poids constant;

(*b*). Les éléments organiques : carbone, hydrogène, azote, oxygène;

(*c*). Le poids total des matières minérales susceptibles d'être obtenues par incinération, et le dosage particulier du potassium, du calcium, de la silice, et dans certains cas celui du sodium, du magnésium, de l'aluminium et du fer, du phosphore, etc.

Cela fait, on a recherché la nature, l'énergie relative et la constitution des acides, susceptibles de former les sels

insolubles des métaux alcalins : ceux du potassium en particulier. On a eu recours aux épreuves suivantes, exécutées sur des poids connus de la matière initiale :

1° Lors des distillations faites avec des solutions salines d'acétates, on a déterminé la dose d'acide acétique passée à la distillation, poussée jusqu'à un certain point.

2° On a également cherché à exécuter la détermination du titre acide dans les solutions obtenues par macération, *sans distillation*. Mais cette détermination est assez incertaine, à cause de l'existence dans les liqueurs de matières tinctoriales brunes, qui rendent l'observation directe de l'acidité par addition de teinture de tournesol impossible, et qui entravent même les essais à la touche.

3° Dans un certain nombre de cas, on a fait agir d'abord sur les matières étudiées l'acide chlorhydrique étendu, lequel décompose d'ordinaire la totalité des sels alcalins insolubles et met en liberté les acides humiques demeurés insolubles. On lave, de façon à éliminer l'excès d'acide, puis on fait macérer la matière insoluble avec des solutions d'acétates alcalins, de façon à régénérer les sels alcalins insolubles : ce qui achève d'en définir l'existence et le caractère.

PREMIER MÉMOIRE.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES CONTENUS DANS LES TISSUS VÉGÉTAUX VIVANTS : PLANTES ANNUELLES, GRAMINÉES;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences qui vont être exposées ont porté sur des végétaux vivants, appartenant au groupe des plantes annuelles et à la famille des Graminées : plus spécialement à celles qui poussent dans le sol des prairies. J'ai opéré

La matière organique ci-dessus renfermait :

C	49,51
H	6,31
Az	2,21
O, etc	41,97
	100,00

Les cendres :

K^2O	0,13
CaO	0,62
SiO^2	2,31
Alumine, acide phosphorique, etc.	0,41
	3,47
Acide carbonique, composés divers et perte	0,74

On remarquera, en premier lieu, que la partie soluble contient la majeure partie des composés minéraux : non seulement, comme on devait s'y attendre, pour la potasse, mais aussi pour la chaux et la silice.

Cependant il existait dans la plante une dose notable de potasse, engagée dans un composé insoluble dans l'eau : près de 2 centièmes de la potasse totale.

En second lieu, et ceci est très digne d'intérêt, la composition centésimale de la matière organique insoluble a été trouvée la même sensiblement que celle de la matière soluble, pour les genres de plantes mises en expérience : car cette remarque n'est pas générale.

En fait, cette composition, dans le cas actuel, répond à peu près aux rapports empiriques suivants :

$$C^{24}(H^2O)^{15}H^7Az.$$

Il convient d'observer que, dans la partie soluble, cette matière organique est combinée avec des doses d'alcali beaucoup plus fortes que dans la partie soluble.

La *matière insoluble, distillée avec de l'eau pure*, a

fourni une liqueur neutre, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal, mais sans furfurol.

La même *matière insoluble, distillée avec une solution étendue d'acétate de potasse,* a fourni une liqueur acide. Mais on n'a pas cru devoir prolonger la distillation, pour ne pas provoquer une décomposition pyrogénée proprement dite.

II. — *Doubles décompositions salines.*

J'ai pesé plusieurs échantillons de la matière insoluble, séchée à 110°, de 10^{g} chacun, et j'ai fait digérer chacun de ces échantillons.

1° On a opéré avec une solution d'*acétate de potassium* (5^{g} dissous dans 50^{cm^3} de liqueur et additionnés de 200^{g} d'eau. On a opéré sur un échantillon à froid pendant 48 heures, et sur un autre échantillon à chaud vers 80° pendant 6 heures).

On a séparé ensuite la partie soluble de la partie insoluble, après avoir bien épuisé celle-ci sur un filtre taré et exempt de cendres. Cet épuisement a eu lieu à froid par une lixiviation méthodique, qui a exigé environ un demi-litre d'eau distillée; l'eau qui passait sur le filtre ne laissait plus à la fin de résidu fixe appréciable.

On a ensuite évaporé les eaux de lavage et desséché le résidu à l'étuve à 110°; puis on l'a pesé.

On a séché de même la partie insoluble, on l'a pesée.

On a ensuite incinéré séparément les deux produits et l'on a dosé dans les cendres de chacun d'eux la potasse et la chaux.

2° On a opéré avec une solution d'acétate de calcium (4^{g} environ dans 50^{cm^3} de liqueur, plus 200^{cm^3} d'eau). Les opérations, toutes semblables aux précédentes, ont eu lieu à froid et à chaud.

Voici le Tableau des résultats obtenus par l'analyse des produits, dirigée de façon à connaître la répartition finale

des deux bases : potasse et chaux. Je rappellerai que ces résultats ont été obtenus après lixiviation prolongée par l'eau des matières insolubles.

Tous les chiffres sont donnés tels qu'ils ont été observés, sans introduire aucune correction pour les petites erreurs d'expérience.

Acétate de potassium.

	État initial.	Macération à froid.	Macération à chaud (80°).
Potasse soluble....	2,50	2,46	1,44
» insoluble..	0,12	0,19	0,175
K^2O	2,62	2,65	2,615
Chaux soluble.....	0,00	0,24	0,25
» insoluble...	0,75	0,51	0,50
CaO	0,70	0,75	0,75

La liqueur obtenue, soit à froid soit à chaud, présentait une réaction acide très nette, correspondant à un déplacement d'une dose notable d'acide acétique dans l'acétate (trois à quatre centièmes environ). Mais le dosage exact n'a pu être fait alcalimétriquement, à cause de la coloration de cette liqueur.

Acétate de calcium.

	État initial.	Macération à froid.	Macération à chaud (80°).
Potasse soluble....	0,00	0,082	0,084
» insoluble..	0,12	0,032	0,027
K^2O.........	0,12	0,114	0,111
Chaux soluble.....	2,84	2,78	2,78
» insoluble...	0,75	0,78	0,79
CaO	3,59	3,56	3,37

D'après ces chiffres, les macérations, soit à froid, soit

à chaud (80°), ont fourni à peu près les mêmes résultats et équilibres.

En *présence de l'acétate de potassium*, la matière organique insoluble a fixé une dose de potasse excédante, égale environ à la moitié de celle qu'elle contenait d'abord. Mais en même temps un tiers de la chaux de la matière insoluble est entré en dissolution : dose fort inférieure à l'équivalent de la potasse fixée.

Il semble donc qu'en présence de l'excès de potasse apporté par l'acétate de cette base, l'acide organique insoluble contenu dans la plante ait formé un sel double soluble de potassium et de calcium.

Réciproquement, en présence de l'acétate, c'est-à-dire d'un excès de chaux, la matière organique insoluble a perdu, au contraire, près des trois quarts de sa potasse; tandis qu'elle fixait une dose de chaux faible sans doute, mais à peu près équivalente à la potasse déplacée. Les deux phénomènes sont évidemment corrélatifs.

Leur caractère exceptionnel est surtout frappant en ce qui touche la fixation de la potasse. En effet, les sels de potasse, formés par presque tous les acides connus, possèdent une solubilité dans l'eau assez sensible pour ne pas leur permettre de résister aux opérations de lixiviation prolongée, pratiquées dans mes expériences.

Parmi les sels de chaux, au contraire, il en est beaucoup, tels que l'oxalate de chaux, dont l'insolubilité à peu près absolue permettrait d'expliquer leur persistance dans les matières végétales examinées et, par contre-coup, leur intervention dans la formation de certaines doubles décompositions, et dans les phénomènes d'équilibre.

Tels sont les faits observés dans l'étude des sels insolubles de potassium et de calcium constitués par les acides contenus dans les feuilles et tiges de végétaux appartenant à la famille des Graminées. Ces faits peuvent être envisagés à différents points de vue.

Signalons d'abord les équilibres complexes entre les sels et composés solubles formés par les bases, et les composés insolubles des mêmes bases, formés par les principes contenus dans les plantes. Insistons spécialement sur les équilibres entre la potasse et la chaux des mêmes sels, combinés tant sous forme soluble que sous forme insoluble dans les sels et dans les combinaisons humiques. Ces divers équilibres ont été définis dans les pages précédentes. On a montré en particulier comment la potasse et la chaux se déplacent en partie et réciproquement : soit dans leurs combinaisons solubles, soit dans leurs combinaisons insolubles, suivant leurs proportions et la force relative des acides mis en présence, spécialement dans le cas des acides faibles, tels que l'acide acétique.

Avec les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique, les effets analogues sont presque insensibles, le chlorure de potassium n'étant décomposé que suivant une proportion très faible; tandis que l'acide chlorhydrique déplace presque entièrement la potasse, précédemment unie sous forme insoluble avec les acides végétaux contenus dans les plantes examinées.

Ces résultats sont fort intéressants pour la statique chimique.

Remarquons en tout cas, qu'il ne s'agit pas ici de la fixation des sels préexistants, en totalité et sans décomposition propre, telle qu'on l'admet dans certains cas, sous l'influence supposée des phénomènes capillaires. Or, dans les faits actuels, il y a double décomposition, c'est-à-dire déplacement des acides solubles, tels que l'acide acétique : déplacement constaté soit par distillation, soit même par simple dissolution.

Ajoutons cependant, pour mettre tout à fait la question au point, que, si la potasse ne peut guère être extraite directement de ses combinaisons par les acides organiques, lorsqu'elle est engagée au début dans des composés avec des acides forts, tels que les acides chlorhy-

drique ou sulfurique; cependant ces déplacements peuvent être déterminés par réaction complexe, lorsque l'on fait intervenir le concours de l'ammoniaque; celle-ci éliminant les acides forts, en même temps qu'elle donne naissance à des composés amidés, susceptibles de former des composés potassiques insolubles : je reviendrai sur ce point capital en parlant des composés humiques.

Il est facile de concevoir également comment le carbonate de chaux et les phosphates basiques de cette base peuvent jouer un rôle analogue dans la décomposition des sels calcaires, même des sels formés par des acides forts, au sein du sol et des végétaux. On sait d'ailleurs que l'acide chlorhydrique contenu dans le suc gastrique résulte de réactions complexes de cet ordre.

Quoi qu'il en soit, ces phénomènes divers, cette opposition entre les effets produits par la réaction de l'acétate de potassium et par celle de l'acétate de calcium, observables avec les graminées fraîches, sont conformes aux prévisions qui résultent de la Mécanique chimique et des lois générales de l'équilibre : telles que je les ai constatées par l'étude des éthers, et telles qu'elles sont reconnues applicables aux doubles décompositions salines, entre sels solubles et sels insolubles.

Enfin, il est utile de rappeler que les résultats généraux qui viennent d'être exposés tendent à établir quelque analogie de constitution entre les acides insolubles et polymérisés, renfermés dans les végétaux frais; ainsi qu'avec les acides contenus dans les matières humiques, et même dans les produits charbonneux qui en dérivent : on le montrera avec plus de détails dans les Mémoires suivants.

Il serait facile de développer davantage ces déductions; mais les indications qui précèdent suffisent pour manifester d'une façon significative un ordre de réactions presque inaperçues jusqu'à ce jour, réactions capables de faire passer tour à tour les alcalis à l'état insoluble et à

l'état soluble, par l'intervention des composés contenus dans les végétaux, dans le sol, ainsi que des composés qui résultent de l'altération spontanée des débris végétaux.

A cet égard, il convient d'insister sur les conséquences qui résultent des faits observés, au point de vue physiologique et agricole. En effet, ces dernières conséquences sont applicables à l'emploi des sels renfermés dans les engrais, de ceux que renferme le sol arable, et des sels apportés par les eaux d'irrigation et d'infiltration renfermées dans le sol. Ces faits font comprendre quel rôle peut jouer la potasse des composés solubles contenus dans ces eaux, et notamment celle qui est mise en jeu par l'action dissolvante des eaux sur les sels solubles des engrais : je parle spécialement des sels des acides faibles, tels que carbonates, acétates, tartrates, etc. Cette potasse peut être fixée et rendue insoluble par les matières organiques des végétaux. Elle est ainsi emmagasinée temporairement; sauf à redevenir soluble et, par suite, assimilable pour la nutrition des plantes, au cours de leur culture. Cette assimilabilité sera déterminée par les doubles décompositions, ou bien encore par la mise à nu de la potasse (ou plutôt de son carbonate), résultant de l'oxydation spontanée des principes insolubles. Des phénomènes analogues sont susceptibles d'être manifestés ainsi : toujours dans des sens opposés, c'est-à-dire tantôt de façon à augmenter la dose de la base soluble, tantôt de façon à accroître la dose de la base rendue insoluble ; ces variations ayant lieu aux dépens de la potasse et de la chaux contenue dans le sol, à l'état de composés tant minéraux (carbonate, silicates, sulfate, phosphates, etc.) qu'organiques.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES CONTENUS DANS LES VÉGÉTAUX VIVANTS (ARBRES) : CHÊNE;

Par M. BERTHELOT.

Je me propose d'exposer aujourd'hui des expériences exécutées sur les composés alcalins insolubles formés dans le tissu d'un arbre forestier vivant, le chêne (feuilles fraiches caduques, bois et écorce); comparativement avec les graminées annuelles (*Festuca* et herbes du foin), étudiées dans le précédent Mémoire. Les feuilles mortes du chêne seront examinées dans un Mémoire particulier.

Le présent Mémoire se compose de trois parties relatives :

La première, aux feuilles de chêne fraîches;

La deuxième, au tronc de ces arbres;

La troisième, à l'écorce.

PREMIÈRE PARTIE.

Feuilles de chêne fraiches.

Dans la première Partie, j'ai généralisé mes recherches et étendu mes analyses non seulement aux composés insolubles du potassium et du calcium, mais à ceux du sodium et du magnésium.

Les méthodes suivies comportent la même marche que dans le précédent Mémoire; c'est-à-dire que j'ai défini d'abord l'état initial des feuilles fraîches. J'en ai déterminé par *macération* la portion soluble et la portion insoluble dans l'eau et j'ai analysé ces deux portions séparément, de façon à y doser les éléments organiques : carbone, hydrogène, oxygène, azote; et les éléments minéraux jugés propres à intéresser la présente étude : potassium, sodium, calcium, magnésium, silice.

Après avoir étudié l'action de l'eau, j'ai procédé par la méthode des *doubles décompositions salines*, en faisant digérer les feuilles avec les acétates des quatre métaux alcalins ci-dessus; j'y ai joint spécialement l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur ces mêmes feuilles, de façon à les dépouiller d'alcalis, ainsi que la réaction inverse des acétates alcalins sur la matière renfermant les acides organiques mis en liberté par la réaction de l'acide chlorhydrique.

I. — Feuilles de chêne fraiches : État initial.

Le 18 septembre 1905, on a récolté 5^{kg} de feuilles de chêne vertes en bon état; on les a séparées des pétioles, et l'on a découpé les limbes, par 4 ou 6 sections normales à l'axe, en éliminant les pétioles. On a opéré un mélange aussi homogène que possible: ce qui a fourni $1^{kg},500$ de feuilles, séchées grossièrement à froid dans l'espace d'une demi-heure.

Ces feuilles, traitées par l'hydrate de chaux à froid, n'ont pas fourni d'ammoniaque.

Leur *distillation avec de l'eau* pure dégage une odeur aromatique spéciale. Le liquide distillé dans les premiers temps, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'eau, a été trouvé neutre; il ne contenait pas de furfurol, mais seulement une trace d'un composé capable de réduire l'azotate d'argent ammoniacal. Les feuilles de chêne se comportent à cet égard comme les feuilles de *Festuca*.

Voici le résultat de l'analyse des feuilles de chêne.

En les chauffant à l'étuve à 110°, on a obtenu :

100^{g} matière sèche $+ 117^{g}$ eau (perte).

La matière sèche a été ensuite broyée finement et conservée en vase clos.

Cette matière sèche brûlée à son tour dans une nacelle, par un courant d'oxygène et une colonne d'oxyde de cuivre, a fourni, pour $104^{g},8$:

100^{g} de matière organique $+ 4^{g},8$ matière minérale.

Ce poids représente le poids réel observé, diminué du

poids de l'acide carbonique qui y était combiné. Voici comment j'ai opéré dans les analyses de ce Mémoire :

La matière, séchée à 110° et pesée, est disposée dans une nacelle de porcelaine, que l'on glisse à l'extrémité d'un tube à analyse organique, en arrière d'une longue colonne de cuivre. On opère la combustion au rouge au sein d'un courant lent d'oxygène et l'on recueille, comme à l'ordinaire, l'acide carbonique et l'eau.

Cela fait, on pèse la nacelle, qui contient les cendres carbonatées. On y dose l'acide carbonique, en les traitant par un acide étendu, recueillant l'acide carbonique (desséché) dans un tube à potasse et pesant cet acide.

D'une part, le poids de cet acide est retranché du poids des cendres trouvées d'abord; et, d'autre part, on ajoute le carbone qu'il renferme à celui qui a été recueilli dans l'analyse organique proprement dite.

D'après ces indications, on voit que le poids indiqué dans le présent Mémoire pour la matière minérale représente le poids de cendres trouvé, diminué du poids de l'acide carbonique qu'elles renferment. On sait que ce poids ne répond pas exactement à l'équivalence des alcalis, en raison de la décomposition partielle des carbonates de magnésie, de chaux, etc. Cette méthode d'analyse s'applique à tous les nombres indiqués dans le présent Mémoire et dans ceux qui suivent.

Ensemble des composés organiques. 100gr.		Matières minérales $4^{gr},8 + CO^2$.	
C.......	51,6	SiO^2......	1,32
H.......	5,7	CaO......	1,36
Az......	2,6	MgO......	0,40
O.......	39,8	K^2O......	0,88
	100,0	Na^2O.....	0,05 à 0,10 (deux essais)
			4,0
		Divers :	0,8
			4,8

On a dosé la potasse et la soude par deux méthodes différentes :

L'une consiste à amener ces deux bases réunies à l'état de sulfates et à déterminer le poids de l'acide sulfurique SO^3, contenu dans un poids connu des mélanges.

L'autre méthode consiste à précipiter de ce dernier mélange la potasse à l'état de chloroplatinate, après l'avoir changée en chlorure, par le chlorure de baryum, et à peser le chlorure de sodium contenu dans l'eau mère, débarrassée au préalable de platine par l'hydrogène sulfuré.

En opérant avec soin, les résultats sont suffisamment concordants. On a pris la moyenne.

On voit que la soude ne forme qu'une faible fraction, comparée à la potasse, ce qui est conforme aux faits connus. Quant à la magnésie, la dose en est notable.

II. — Action de l'eau.

Un échantillon des feuilles fraîches a été traité par macération, dans les conditions décrites dans le Mémoire précédent; ce qui l'a partagé en partie soluble et partie insoluble, lesquelles ont été analysées séparément.

On a opéré par macération à froid et par macération à chaud.

1° *Macération à froid.*

100g de l'échantillon frais ont fourni :

Partie insoluble (séchée à 110°)........	37,0
Partie soluble (séchée à 110°)..........	5,3
Total..........	42,3

Soit, pour 100 de matière séchée à 110°, en portions séparées :

Partie insoluble................	87,5
Partie soluble.................	12,5

La *partie soluble* contenait, pour 100g de matière organique :

C........	46,60	Mat. min......	10,8 + CO^2
H........	4,85	SiO^2..........	0,9
Az........	0,59	CaO..........	2,3
O........	47,96	MgO..........	1,05
	100,00	K^2O..........	6,0
		Na^2O..........	0,17
			10,42

La *partie insoluble* contenait, pour 100g de matière organique :

C.......	53,4	Mat. min..	4, 3 + CO^2
H.......	6,3	SiO^2.......	1,47
Az......	3,4	CaO.......	1,40
O.......	36,9	MgO......	0,30
	100,0	K^2O.......	0,17
		Na^2O......	à peu près nulle

D'après ces chiffres, la matière organique soluble est sensiblement plus pauvre en carbone et plus riche en oxygène que la matière insoluble; ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

Le rapport de l'hydrogène au carbone est un peu plus fort dans la matière insoluble. Mais la différence porte surtout sur l'azote, concentré en presque totalité dans la matière insoluble.

Les feuilles de chêne contrastent à cet égard avec les feuilles de *festuca* dans lesquelles le carbone ainsi que l'azote offrent à peu près les mêmes rapports dans la partie soluble et la partie insoluble (p. 11 et 12).

La matière insoluble des feuilles de chêne contient plus de matière minérale en poids absolu que la partie soluble, mais moitié moins en proportion relative.

La potasse et la soude se concentrent dans la partie soluble. La magnésie et même la chaux y sont plus fortes

relativement, mais non en poids absolu. La soude est à peu près nulle dans la portion insoluble.

On remarquera encore qu'il y a une dose notable de silice dans la partie soluble; quoique cet oxyde domine dans la partie insoluble.

2° Macération à chaud.

100g, échantillon frais, ont fourni :

Partie insoluble séchée à 110°...	33,1
Partie soluble séchée à 110°....	11,2
Total.......	44,3

Soit, pour 100g séchés à 110°, en deux parties séparées :

Partie insoluble...............	74,8
Partie soluble.................	25,2

La quantité relative de matière solubilisée dans les feuilles de chêne a donc été à peu près doublée en opérant à chaud.

Examinons maintenant la partie soluble et la partie insoluble séparément, d'après des analyses spéciales.

La *partie soluble* contenait pour 100 de matière organique :

C........	49,2	Mat. min.	8,6 + CO^2
H.......	5,3	SiO^2....	1,0
Az......	0,82	CaO.....	1,15
O.......	44,7	MgO....	0,8
	100,0	K^2O.....	3,56
		Na^2O....	0,25

La *partie insoluble* contenait, pour 100 de matière organique :

C........	53,2	Mat. min.	4,3 + CO^2
H.......	6,1	SiO^2....	1,4
Az......	3,3	CaO.....	1,55
O.......	37,4	MgO....	0,24
	100,0	K^2O.....	0,20
		Na^2O....	insensible

Les résultats de la macération à chaud sont analogues à ceux de la macération à froid ; avec cette différence toutefois que la dose de matière soluble, tant organique que minérale, étant accrue, la composition de ces deux portions tend à se rapprocher de celle de la matière insoluble. Cette dernière est à peu près la même dans les macérations à chaud et à froid.

Comme contrôle de ces résultats, voici le calcul de la composition totale de la matière, évaluée d'après les analyses séparées de la partie soluble et de la partie insoluble, combinées avec l'évaluation du rapport trouvé entre les deux parties (1) :

	Soluble.		Insoluble.		Trouvée.	Calculée.
Carbone....	12,0	+	40,2	=	52,2....	51,9
Hydrogène.	1,3	+	4,6	=	5,9....	5,7
Azote......	0,19	+	2,49	=	2,68...	2,6
SiO^2.......	0,97	+	0,25	=	1,22...	1,28
CaO.......	0,25	+	1,12	=	1,37...	1,31
MgO......	0,18	+	0,18	=	0,36...	0,37
K^2O.......	0,82	+	0,04	=	0,86...	0,82
Na^2O......	0,06				....	0,05 à 0,10

Si l'on compare ces résultats avec l'analyse des *feuilles de chêne mortes* qui sera donnée plus loin on remarque que la composition de la matière organique totale y est à peu près la même que celle de la matière insoluble des feuilles fraîches ; sauf perte de près de la moitié de l'azote. Au contraire les matières minérales, la silice surtout, y sont beaucoup plus abondantes : circonstance attribuable en grande partie au contact des feuilles mortes avec le sol qui y adhère. La dose de la potasse

(1) Je donne les résultats effectifs obtenus dans les analyses, sans essayer de corriger les petites différences relatives au poids total de chaque substance : différences qui résultent en partie des erreurs d'expériences, inévitables dans des manipulations aussi compliquées, et, en partie, aussi, de l'absence d'homogénéité absolue entre les échantillons mis en œuvre au cours d'une même série d'essais.

demeurée insoluble est d'ailleurs à peu près la même.

Ajoutons ici que les feuilles de chêne mortes ont fourni à la distillation du furfurol, lequel n'a pas été observé avec les feuilles fraîches.

Avec *les feuilles vivantes de Festuca* (graminées), comme je l'ai dit tout à l'heure, la composition de la matière organique soluble a été trouvée à peu près la même que celle de la matière insoluble; contrairement aux feuilles de chêne.

La potasse, dans les portions solubles et insolubles, était à peu près la même pour les graminées étudiées que pour les feuilles de chêne. Tandis que la dose de silice est beaucoup plus considérable, comme on le sait d'ailleurs, pour les graminées.

III. — Feuilles de chêne fraiches. — Doubles décompositions salines.

Ces expériences ont été exécutées dans les conditions décrites plus haut pour le foin.

Voici le Tableau des résultats :

1. — *Action de l'acétate de potassium.*

		Macération	
	État initial.	à froid.	à chaud.
Potasse soluble (sol. saline).	2,54 + 0,67 = 3,21	3,0	3,0
» insoluble	0,16	0,3	0,23
K^2O..........	3,37	3,3	3,23
Chaux soluble............	0,10	0,22	0,23
» insoluble...........	1,22	1,13	1,12
Ca O..........	1,32	1,35	1,35
Magnésie soluble..........	0,11		0,17
» insoluble........	0,26		0,18
MgO.........	0,37		0,35

Na^2O soluble : 0,05. Variations non mesurables.

La dose de potasse soluble a un peu augmenté.

La chaux et la magnésie ont été au contraire solubilisées pour une faible dose, tous ces résultats sont conformes à la théorie générale des équilibres résultant de doubles décompositions (p. 16).

2. — *Action de l'acétate de sodium.*

	État initial.	Macération. à chaud.
Soude soluble (solution saline).....	1,70 + 0,05	1,5
» insoluble..................	0,00	0,1
Na^2O..................	1,75	1,6
Potasse soluble.....................	0,67	0,74
» insoluble..................	0,16	0,13
K^2O..................	0,83	0,87
Chaux soluble.....................	0,10	0,20
» insoluble..................	1,22	1,15
CaO..................	1,32	1,35
Magnésie soluble..................	0,11	0,10
» insoluble..................	0,26	0,25
MgO..................	0,37	0,35

Une petite quantité de soude est devenue insoluble: tandis que la potasse et la chaux ont été solubilisées pour une faible dose.

Ces résultats sont susceptibles d'applications à la végétation dans des terrains salés, à la condition de faire intervenir les réactions qui changent une partie du chlorure de sodium en carbonate et autres sels d'acides faibles.

3. — *Action de l'acétate de calcium.*

	État initial.	Macération à chaud.
Chaux soluble (solution saline).....	1,32 + 0,16	0,67
» insoluble..................	0,71	1,41
CaO..................	2,17	2,08

	État initial.	Macération à chaud.
Potasse soluble	0,67	0,86
» insoluble	0,16	0,04
K^2O	0,83	0,90
Magnésie soluble	0,11	0,25
» insoluble	0,26	0,15
MgO	0,37	0,40

Une proportion notable de la chaux est devenue insoluble; tandis que la potasse et la magnésie ont été en partie solubilisées.

Ces résultats peuvent trouver leur application aux végétaux développés dans les terrains calcaires.

4. — *Action de l'acétate de magnésium.*

	État initial.	Macération à chaud.
Magnésie soluble (solution saline)	1,54 + 0,11	1,27
» insoluble	0,26	0,43
MgO	1,91	1,70
Potasse soluble	0,67	0.83
» insoluble	0,16	0,03
K^2O	0,83	0,86
Chaux soluble	0,10	0,33
» insoluble	1,22	1,06
CaO	1,32	1,39

La dose de magnésie insoluble s'est accrue; tandis que la potasse et la chaux ont été en partie solubilisées.

Ces résultats sont applicables aux végétaux développés dans des terrains contenant de l'eau de mer, dont on connaît la richesse en sels magnésiens, ainsi qu'aux terrains dolomitiques.

Ainsi les déplacements des bases alcalines se comportent,

pour les quatre ou cinq bases envisagées, conformément à la théorie générale des doubles décompositions salines.

IV. — Traitement par l'acide chlorhydrique.

Voici maintenant les résultats comparatifs : un même échantillon de feuilles de chêne, séchées à 110° d'abord, était traité successivement par l'eau pure et par l'acide chlorhydrique étendu ; puis on a fait agir l'acétate de potassium. Ces expériences avaient pour objet d'examiner la nature du composé acide formant avec la potasse un composé insoluble.

	Macération à froid.
Extrait soluble séché à 110°	18,3
Partie insoluble séchée à 110°	81,7
	100,0

Matière minérale.

Pour 100g de l'*extrait soluble* séché à 110°.

SiO^2	1,35
CaO	0,72
MgO	0,63
K^2O	4,11

Pour 100g de la *partie insoluble* séchée à 110°.

SiO^2	1,40
CaO	1,46
MgO	0,24
K^2O	0,07

La *partie insoluble* dans l'eau a été traitée à froid par l'acide chlorhydrique étendu.

100g de cette matière ont fourni après ce traitement :

Produit insoluble	95,2
Extrait soluble	4,8
	100,0

Matière minérale.

Pour 100g de l'*extrait soluble*.

SiO^2	0,39
CaO	15,70
MgO	5,2
K^2O	2,1

Pour 100g de *matière insoluble*.

SiO^2	1,5
CaO	0,88
MgO	traces
K^2O	nulle

On voit que toute la potasse et presque toute la magnésie ont été dissoutes; une fraction sensible de la chaux demeurant insoluble.

La matière restée insoluble, après traitements successifs par l'eau et par l'acide chlorhydrique étendu, a été lavée jusqu'à absence d'acidité de l'eau; puis desséchée à 110° et traitée ensuite par une solution d'*acétate de potassium*.

La *liqueur filtrée et distillée* a fourni une dose notable d'acide acétique mis en liberté, lequel a été constaté par sa transformation successive en acétate de baryum cristallisé et éther acétique.

Sur un autre échantillon, étudié sans distillation, on a dosé la potasse et la chaux dans l'extrait soluble et dans la matière restée insoluble.

D'autre part, voici les résultats du traitement par macération avec l'acétate de potassium :

	État initial.	Après macération à froid.
Potasse soluble	2,3	1,7
» insoluble	0,0	0,5
K^2O	2,3	2,2
Chaux soluble	0,0	0,036
» insoluble	0,86	0,81
Ca^2O	0,86	0,85

On voit que le quart environ de la potasse a régénéré un sel insoluble : une partie de la chaux ayant été solubilisée.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que la matière traitée par l'acide chlorhydrique renfermait *un* véritacle *acide insoluble,* dont l'existence explique les faits observés.

Ajoutons que ces résultats sont différents de ceux qu'on observe avec la matière noire constitutive du charbon de bois; laquelle après traitement chlorhydrique ne renferme plus d'acide susceptible de faire la double décomposition avec les sels de potassium (*voir* plus loin). Elle retient d'ailleurs une certaine dose de la potasse insoluble, même après ce traitement; ce que ne font pas les feuilles de chêne. Ce double caractère distingue donc les composés potassiques insolubles existant dans la feuille vivante et ceux du charbon de bois. De là résulte une certaine lumière sur la constitution et l'énergie relative des acides insolubles formant des composés alcalins insolubles dans les végétaux.

DEUXIÈME PARTIE.

Écorce de chêne.

Il a paru intéressant d'étendre mes recherches aux autres parties du végétal, et notamment au tronc et à l'écorce. L'examen de la sève n'a pu être fait en raison de la saison (fin de l'automne); mais j'ai opéré sur le tronc.

J'ai mis en œuvre le chêne aux dépens duquel avaient été prélevées les feuilles : c'était un arbre de 27 ans, bien développé et que j'ai fait abattre le 2 novembre 1905. On a écorcé une partie du tronc, prise à une hauteur notable entre le sol et les grosses branches : l'opération a été exécutée par grattage, au moyen d'un couteau mousse, de façon à isoler autant que possible l'écorce et le bois, qui ont été examinés séparément.

L'écorce, séchée rapidement au contact de l'air, a été

broyée au moulin et mise en expérience; séchée à 110°, elle a fourni

Pour 100^{g} de substance sèche........ 18,0 d'eau

La substance sèche, d'après l'analyse, a donné

100 matière organique + 3,1 matière minérale (CO^2 déduit).

Composition de la matière organique

C	54,8
H	6,2
Az	1,1
O	37,9
	100,0

Action de l'eau. — La macération à froid avec l'eau a fourni

Partie insoluble	97,4	100
Partie soluble	2,6	2,8
	100,0	

La *matière soluble* contenait :

Matière organique.		Matière minérale.	
C	52,4	SiO^2	1,86
H	5,6	K^2O	4,18
Az	2,55	CaO	3,48
O	39,45	Cendres, CO^2 compris...	16,0
	100,00		

La *matière insoluble* contenait :

Matière organique.		Matière minérale.	
C	54,4	SiO^2	0,85
H	6,2	CaO	1,78
Az	1,1	K^2O	0,01
O	38,3	Divers	0,36
	100,0		3,0 + CO^2

On voit que la potasse est contenue pour les $\frac{15}{16}$, c'est-à-dire presque en totalité, dans la portion soluble.

Voici les expériences de double décomposition saline, à froid :

Acétate de potassium.

	État initial.	Après réaction.
Potasse soluble...	1,54 + 0,09 = 1,63	1,51
» insoluble.	0,01	0,05
K^2O.............	1,64	1,56

Acétate de calcium.

	État initial.	Après réaction.
Chaux soluble........	0,84 + 0,08 = 0,92	0,94
» insoluble......	1,65	1,63
CaO..........	2,57	2,57
Potasse soluble.......	0,09	0,11
» insoluble.....	0,01	0,0
K^2O.........	0,10	0,12

D'après ces indications, les doses de calcium et de potassium insolubles n'auraient éprouvé par voie de double décomposition que des variations nulles ou faibles et ne dépassant pas les erreurs d'expérience ; surtout si l'on envisage les variations sensibles de composition des échantillons.

L'écorce d'ailleurs ne renfermait que des doses de potasse insoluble excessivement faibles.

L'acide susceptible de former des sels potassiques insolubles n'existe donc qu'en proportion nulle ou douteuse dans l'écorce de chêne.

TROISIÈME PARTIE.

Tronc de chêne.

Le tronc *dépouillé de son écorce* a été scié normalement à l'axe sur une série de points distants de 1^{cm} environ, et l'on a recueilli plusieurs centaines de grammes de sciure

de bois, que l'on a étendue sur une grande surface et laissée sécher à l'air pendant quelques heures.

L'analyse de cette matière a fourni

100^g de substance séchée à 110° + 29 d'eau.

D'autre part, le tronc sec a fourni

100^g matière organique + 0,48 matière minérale (CO^2 déduit).

On remarquera combien ce dernier chiffre est faible.

Matière organique.		Matière minérale.	
C..........	48,2	SiO^2.......	0,24
H..........	6,25	CaO........	0,11
Az..........	0,22	K^2O........	0,06
O..........	45,33	Divers.. ...	0,07
	100,00		0,48

La macération à froid avec l'eau a donné :

Partie soluble :

Matière organique.		Matière minérale.	
C..........	51,4	Mat. min ...	7,95 + CO^2
H..........	4,8	SiO^2........	1,07
Az..........	0,6	K^2O........	3,00
O..........	43,2	CaO........	1,83
	100,0	Divers.	2,05

Partie insoluble :

Matière organique.		Matière minérale.	
C..........	48,5	Mat. min....	0,3 + CO^2
H..........	6,3	SiO^2.......	0,26
Az..........	0,17	K^2O........	0,05
O..........	45,03	CaO........	»
	100,00		

Voici les expériences de double décomposition saline, à froid.

Acétate de potassium.

		État initial.	Après réaction.
Potasse soluble......	0,60 + 0,10 =	1,70	1,69
» insoluble...		0,05	traces
K^2O.......		1,75	
Chaux soluble......		0,06	0,10
» insoluble....		0,09	0,04
CaO.......		0,15	0,14

Acétate de calcium.

Chaux soluble......	0,91 + 0,06 =	0,	1,03
» insoluble....		0,09	0,07
CuO......		1,06	1,10

D'après ces résultats, l'acide capable de former des composés potassiques insolubles n'existe qu'en proportion faible ou nulle dans le tronc du chêne; la dose de ces composés était d'ailleurs minime.

Il résulte de ces observations, comparées avec celles faites sur les feuilles de chêne, que les composés insolubles du potassium et les acides qui les engendrent existent surtout dans les feuilles, de préférence au tronc (bois et écorce) : les feuilles étant d'ailleurs, comme on sait, le terminus de la circulation ascendante des liquides dans le végétal.

Quant aux composés insolubles des feuilles de chêne, leur existence et leurs doubles décompositions sont conformes aux observations faites sur les feuilles de Graminées.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES FORMÉS DANS LES FEUILLES MORTES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai opéré sur *les feuilles mortes des arbres forestiers*, celles du chêne principalement, décolorées et dépouillées des parties vertes par les altérations qui résultent de l'action des agents atmosphériques au cours d'une fin de saison; c'est-à-dire les feuilles sèches et brunies, telles qu'elles sont engendrées chaque année dans les forêts et employées comme couvertures dans les opérations agricoles.

I. — *État initial.*

1. *Analyse.* — On a rassemblé en 1905 une provision de feuilles mortes de 1904, tombées à terre et exposées à l'atmosphère pendant l'hiver; elles provenaient surtout du chêne. On les a lavées à grande eau dans un baquet, à trois reprises, en décantant pour séparer le sable et la terre; on les a égouttées sur des cadres, pressées entre linges tordus, séchées à l'air, puis passées au moulin : ce qui a fourni 833g de produit.

Un échantillon moyen a été formé, séché à 110° et analysé. Sur 100 parties on a trouvé :

$$\begin{aligned} C &= 54{,}00; \\ H &= 5{,}83; \\ Az &= 2{,}03; \\ O\ldots \text{etc.} &= 38{,}14. \end{aligned}$$

Rapports atomiques bruts : $C^{18}H^{29}O^{14\frac{2}{3}}Az^{\frac{1}{3}}$.

Cendres : 13,77 en plus.

Eau retenue à froid : 19,8 en plus.

Ces cendres renfermaient :

$SiO^2 = 6,9$;
$CaO = 3,15$;
$P^2O^5 = 0,28$;
$K^2O = 0,20$;
Alumine et oxyde ferrique = 0,43;
Autres éléments non dosés = 2,81.

La proportion des matières minérales est beaucoup plus forte que dans les feuilles fraîches, celle de la silice surtout, probablement en raison de l'adhérence des matériaux du sol.

II. — *Distillations.*

Le produit pulvérulent précédent, dérivé des feuilles mortes, étant distillé avec 10 fois son poids d'*eau* distillée, a fourni un liquide neutre, à odeur de moisi, renfermant un peu de *furfurol,* nettement caractérisé. Les feuilles fraîches n'ont pas fourni ce composé dans les mêmes conditions.

La distillation du même produit, opérée en présence de 10 fois son poids d'une solution de *chlorure de potassium* ($1^{mol} = 10^{l}$), a donné les mêmes résultats.

En présence de 10 fois son poids d'une solution d'*acétate de potassium,* on a obtenu également du furfurol. Mais il a distillé en même temps une certaine dose d'acide acétique : soit, avec 10^{g} de la poudre des feuilles sèches, $0^{g},007$ dans le premier dixième distillé.

Les feuilles mortes renferment donc certains composés humiques, susceptibles de partager la potasse avec l'acide acétique.

III. — *Macérations avec l'eau.*

2 jours à froid; 50^{g} de poudre de feuilles et 1^{l} d'eau distillée. On a filtré et lessivé avec $1^{l},5$ d'eau.

Macération à 100°, 6 heures [1], puis lessivage à froid.

---

[1] Pendant cette opération, une partie de l'eau s'évaporait et était remplacée à mesure. Il en résulte quelque perte d'acide acétique.

On a déterminé, avec les produits de ces deux opérations, la chaux et la potasse dans la partie restée insoluble et dans la partie soluble. On a rapporté dans le Tableau ci-dessous les poids obtenus à 100g de matière organique (cendres déduites et toutes réductions faites) :

	A froid.	A 100°.
Potasse soluble K^2O	0,17	0,17
Potasse insoluble	0,04	0,04
Chaux soluble CaO	0,17	0,405
Chaux insoluble	2,98	2,745

On voit qu'il existe dans les feuilles mortes, ayant subi les traitements ci-dessus, des composés potassiques insolubles, dont la proportion ne varie pas sensiblement avec la température de la macération.

Les composés calciques, dans les mêmes conditions, sont en majeure partie insolubles. Cependant la dose soluble devient double à 100° (1); sans dépasser sensiblement un huitième de la chaux totale.

Rappelons que ces résultats s'appliquent à des feuilles mortes, déjà en majeure partie épuisées par les pluies et par des lavages initiaux; ceux-ci tendent surtout à éliminer la potasse. Or, je me proposais de rechercher la dose de potasse engagée dans des composés insolubles, ou susceptibles de le devenir sous l'influence d'un excès de sels solubles.

IV. — *Macérations avec des solutions salines.*

Toutes les expériences qui suivent ont été faites avec 50g de feuilles mortes, pulvérisées au moulin, séchées à 110°, et en les mettant en présence de 25cm³ d'une solution renfermant un équivalent de chlorure ou d'acétate (potassium, calcium) au litre.

---

(1) Malgré la perte d'acide volatil.

On a fait macérer, soit à froid pendant 48 heures, soit à 100° pendant 6 heures.

Puis on a lessivé avec $1^l,5$ d'eau distillée.

On a déterminé le titre acide de la liqueur filtrée, les doses de potassium soluble et insoluble; les doses de calcium soluble et insoluble.

Les Tableaux suivants indiquent les résultats obtenus [1], calculés pour 100^g de matière organique initiale sèche (cendres déduites, etc.).

(1). *Eau pure.*

		A froid.		A chaud.
Potasse initiale K^2O	soluble............	$0^g,17$	Potasse finale	0,17
	insoluble...........	0,04		0,04
Chaux initiale CaO	soluble.............	0,17	Chaux finale	0,40
	insoluble...........	2,98		2,75

(2). *Chlorure de potassium.*

				A froid.	A chaud.
Potasse initiale	soluble...	$2,69 + 0,17 = 2^g,86$	Potasse finale	2,30	2,51
	insoluble.	0,04		0,49	0,31
Chaux initiale	soluble...	0,17	Chaux finale	0,40	0,59
	insoluble.	2,98		2,80	2,64

Acidité de la liqueur [2] extrêmement faible.

(3). *Chlorure de calcium.*

				A froid.
Potasse initiale	soluble...	$0^g,17$	Potasse finale	0,15
	insoluble.	0,04		0,05

				A froid.	A chaud.
Chaux initiale	soluble...	$0,17 + 3,19 = 3^g,36$	Chaux finale	2,96	3,00
	insoluble.	2,98		3,40	3,3

Acidité $0^g,017$ (évaluée en H Cl).

L'acidité est négligeable; c'est-à-dire que l'acide chlor-

---

[1] Sans correction; c'est-à-dire avec les faibles écarts représentant les erreurs d'analyse et de non-identité absolue des échantillons.

[2] Évaluée en H Cl ($0^g,02$). En réalité, c'est un acide organique.

hydrique éprouve à peine quelques indices de déplacement.

En présence du chlorure de potassium, la dose de potassium rendue insoluble s'est accrue d'une façon très sensible; tandis que la dose de calcium soluble s'accroissait corrélativement. Au contraire, la dose de cette dernière base insoluble diminuait.

Sous l'influence d'un excès de chlorure de potassium, il y a donc eu diminution, c'est-à-dire déplacement de la potasse soluble par la chaux insoluble, en proportion sensible.

Au contraire, sous l'influence d'un excès de chlorure de calcium, la dose de potassium insoluble est demeurée à peu près constante, soit à froid, soit à chaud; tandis que la dose de chaux rendue insoluble, empruntée au chlorure de calcium par les matières humiques, s'est accrue d'une façon notable, soit d'un huitième environ.

Voici maintenant les résultats observés avec les acétates de potassium et de calcium.

(4). *Acétate de potassium.*

				A froid.	A chaud.
Potasse initiale	soluble...	$0^g,17 + 2,70 = 2^g,87$	Potasse finale	2,45	2,54
	insoluble.	0,04		0,39	0,40
Chaux initiale	soluble...	0,17	Chaux finale	0,39	0,74
	insoluble.	2,98		2,74	2,57

Titre acide des liqueurs (1) { $0^g,10$, soit 6 pour 100 à froid, équivaut à $\frac{1}{8}$ de l'acide acétiqu
{ $0^g,31$, soit 18 pour 100 à chaud, équivaut à $\frac{1}{2}$ environ.

(5). *Acétate de calcium.*

				A froid.	A chaud.
Potasse initiale	soluble...	$0^g,17$	Potasse finale	0,16	0,19
	insoluble.	0,04		0,05	0,03
Chaux initiale	soluble...	$0,17 + 3,18 = 3^g,35$	Chaux finale	2,73	3,11
	insoluble.	2,98		3,59	3,1

Titre acide des liqueurs (1) { $0^g,18$ à froid, équivaut à $\frac{1}{8}$ de l'acide combiné,
{ 0,40 à chaud, ou $\frac{1}{4}$ environ.

(1) Évalué en acide acétique.

La dose de potasse insoluble est à peu près la même à chaud et à froid. Elle n'est pas accrue par la présence de l'acétate de calcium; mais elle est augmentée d'un huitième environ, en présence de l'acétate de potassium.

La dose de chaux soluble est un peu accrue, en présence de l'acétate de potassium; mais diminuée en présence de l'acétate de calcium.

Ces résultats montrent que les feuilles mortes ont conservé en partie la constitution chimique des feuilles vivantes, en tant que contenant des composés alcalins insolubles dans l'eau, particulièrement des sels potassiques : composés susceptibles d'éprouver des phénomènes de double décomposition et d'équilibre, avec les dissolutions des sels des acides faibles, tels que l'acide acétique notamment.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES FORMÉS PAR LES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENUES DANS LE TERREAU;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai opéré sur un terreau spécial, obtenu par le mélange de débris végétaux, de terre argilo-sablonneuse et de fumier, tel qu'on l'emploie en horticulture.

I. — *État initial.*

1. *Analyse.* — Matière organique, séchée à 110°, sur 100 parties :

$$C = 53,34;$$
$$H = 5,58;$$
$$Az = 3,60;$$
$$O, \text{etc.} = 37,48.$$

Eau perdue à 110° (en plus) = 9,7.

Cendres, en plus, 109,8.

Elles renfermaient :

SiO^2	85,3
P^2O^5	2,0
Alumine et oxyde ferrique	7,8
CaO	7,7
K^2O	0,60
Autres éléments non dosés	6,4

La composition centésimale de la matière organique est très voisine de la composition de la matière humique extraite du sol au moyen de l'acide fluorhydrique, laquelle s'élevait, d'après mes essais (*Chimie agricole et végétale*, t. IV, p. 117), aux valeurs suivantes :

$$C = 55,3 \text{ à } 56,5;$$
$$H = 5,3 \text{ à } 5,2;$$
$$Az = 4,2 \text{ à } 3,0;$$
$$O, \text{etc.} = 35,2.$$

II. — *Distillations.*

Avec 11 fois son poids d'*eau* pure, on a obtenu une liqueur neutre renfermant nettement du furfurol; odeur de moisi.

Mêmes résultats avec une solution de *chlorure de potassium*.

Avec l'*acétate de potassium :* furfurol et acide acétique déplacé; soit $0^g,40$ d'acide acétique pour 100 parties de matière organique du terreau.

III. — *Macérations avec eau pure.*

30^g de terreau et 25^{cm^3} d'eau pure et les mêmes solutions salines employées pour les feuilles.

Les chiffres sont calculés pour 100^g de matière organique du terreau.

Eau pure :

		A froid.
		g
Potasse initiale K^2O	soluble	0,12
	insoluble	0,47
Chaux initiale CaO	soluble	0,56
	insoluble	7,11

		A chaud.
		g
Potasse finale	soluble	0,15
	insoluble	0,44
Chaux finale	soluble	0,60
	insoluble	7,10

IV. — *Doubles décompositions salines.*

Chlorure de potassium :

Potasse initiale	soluble	0g,12 + 4,96 = 5g,08
	insoluble	0,47
Chaux initiale	soluble	0,56
	insoluble	7,11

		A froid.	A chaud.
Potasse finale		»	»
	insoluble	0,91	0,87
Chaux finale	soluble	0,97	0,95
	insoluble	»	6,70

Chlorure de calcium :

Potasse initiale	soluble	0g,12
	insoluble	0,47
Chaux initiale	soluble	0,56 + 5,87 = 6g,43
	insoluble	7,11
		13,54

		A froid.	A chaud.
Potasse finale	soluble	0,20	0,31
	insoluble	0,35	0,29
Chaux finale	soluble	5,65	6,09
	insoluble	8,0	7,38
		13,65	13,47

Acétate de potassium. — Solution plus colorée qu'avec l'acétate de chaux.

Potasse initiale	soluble	0,12 + 4,96 = 5^{g},08	
	insoluble......	0,47	
Chaux initiale	soluble	0,56	
	insoluble......	7,11	

		A froid.	A chaud.
Potasse finale	soluble	»	4,09
	insoluble......	0,71	0,77
Chaux finale	soluble	0,90	1,19
	insoluble......	6,90	6,53

Acidité (1) à froid : 0,35 pour 100 de matière organique. Soit 5,5 pour 100 environ de l'acide contenu dans l'acétate.

Acidité (1) à chaud : 0,55 pour 100 de matière organique. Soit 9 pour 100 environ de l'acide contenu dans l'acétate.

Acétate de calcium :

Potasse initiale	soluble	0,12	
	insoluble......	0,47	
Chaux initiale	soluble	0,56 + 5,83 =	6^{g},39
	insoluble......		7,11
			13,50

		A froid.	A chaud.
Potasse finale	soluble	0,40	0,41
	insoluble......	0,17	0,20
Chaux finale	soluble	5,63	5,66
	insoluble......	7,90	7,90
		13,53	13,56

Acidité libre à froid : équivaut à 0^{g},65 d'acide acétique pour 100^{g} de matière organique.

(1) Évaluée en acide acétique.

A chaud, $0^g,95$ d'acide pour 100^g de matière organique.

D'après ces faits, l'eau pure, agissant à froid et à chaud sur le terreau, a donné une répartition des deux bases alcalines à peu près la même.

La présence du chlorure de potassium et celle de l'acétate de potassium ont doublé à peu près la potasse insoluble.

Les mêmes sels ont, au contraire, à peu près doublé la chaux soluble, avec de faibles différences à chaud et à froid.

Mais la présence du chlorure de calcium et celle de l'acétate de calcium ont diminué la dose de potasse insoluble, et accru celle de la chaux insoluble.

Ces résultats sont analogues à ceux qui ont été observés plus haut avec les feuilles mortes et ils accusent des équilibres de même ordre.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES FORMÉS PAR LES SUBSTANCES HUMIQUES ARTIFICIELLES D'ORIGINE ORGANIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Voici la liste des substances humiques sur lesquelles j'ai opéré :

Acide humique artificiel, provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le sucre (*Chimie végétale et agricole,* t. IV, p. 120). Je l'ai mis en œuvre sous trois formes, savoir :

1° L'*acide humique frais,* employé aussitôt après sa préparation et purification par lavages;

2° Un *acide ancien et actuellement oxydé,* préparé en 1890, sur lequel avaient porté mes anciennes expériences; mais depuis lors cette substance avait subi, en

flacons, les actions prolongées de l'air atmosphérique (toujours plus ou moins humide) et de la lumière : ce qui l'avait oxydé en partie et jauni superficiellement. Ces altérations sont semblables d'ailleurs à celles des matières humiques contenues dans le sol végétal ;

3° Un *acide amidé,* résultant de l'action de l'ammoniaque sur un acide humique récemment préparé.

Ces composés peuvent être rapprochés des composés humiques contenus dans le sol, dans le terreau et dans les feuilles mortes et autres produits de décomposition des matières végétales.

Suivant la méthode adoptée dans les mesures précédentes, chacune de ces matières premières a été analysée, puis soumise aux épreuves suivantes :

Macérations à froid et à chaud ;

Distillation avec l'eau ; distillations avec des solutions salines (chlorures, acétates) ;

Macérations à froid et à chaud, avec des solutions étendues de *chlorures* et d'*acétates de potassium et de calcium.*

On a déterminé dans ces essais les doses de potasse et de chaux, existant sous forme soluble et sous forme insoluble ; tant dans les matières mises en œuvre (*état initial*) que dans les matières retrouvées (*état final*) après les opérations. Ce qui avait pour but de définir les phénomènes de décomposition, caractéristique des équilibres qui résultent de la constitution des principes immédiats et spécialement des acides soumis à nos investigations.

I. — Acide humique frais.

1. *Analyse.* — Ce corps séché renferme

$$C = 66,4 ;$$
$$H = 4,6 ;$$
$$O = 29,0 ;$$

cendres insensibles.

Rapports atomiques $C^{18}H^{14}O^{6}$ (¹); confirmés par l'analyse des sels.

C'est un anhydride, de l'ordre des lactones, dérivé d'un acide $C^{18}H^{16}O^{7}$, précipitable à froid de ses solutions alcalines par l'acide chlorhydrique étendu.

2. *Macération avec l'eau.* — L'action prolongée de l'eau pure à 100°, en grande quantité, extrait de ce composé une petite quantité, 3 millièmes en poids environ, d'un acide soluble, de l'ordre des acides-alcools ou acétones-alcools. Cet acide est le produit d'un dédoublement, et son sel de baryte est soluble. Pendant l'évaporation, ce sel de baryte s'altère et brunit : il a été analysé.

3. *Distillation avec l'eau.* — L'acide humique, distillé avec 10 fois son poids d'eau pure, a fourni un acide volatil, dont le poids estimé comme acide acétique, d'après titrage, s'élèverait à un demi-millième du poids de l'acide humique.

En même temps, il se dégage un *produit volatil à odeur éthérée, avec nuance âcre* et extrêmement irritante, à la façon de l'acroléine. J'avais soupçonné la formation du furfurol; mais le produit observé n'en a pas offert les réactions colorées (acétate d'aniline, phénylhydrazine). Ce doit être cependant un composé de formule simple et intéressante, aldéhydique ou acétonique, se rattachant à quelque dédoublement de l'acide; la proportion en est minime.

4. *Distillation avec acétate de potassium.* — 10^{g} d'acide humique ont été distillés avec 10 fois leur poids d'une solution d'*acétate de potassium,* renfermant une molécule pour 10^{l} (soit 1 pour 100 environ de la dissolution). Il s'est dégagé le même produit volatil aldéhydique odorant qu'avec l'eau pure. En même temps, on a recueilli 36^{cm^3} d'eau, sur 100^{cm^3} de liqueur mise en œuvre, et cette

(¹) *Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 123.

eau contenait $0^g,049$ d'acide acétique, d'après titrage avec l'eau de baryte, sur $0^g,60$ contenu dans l'acétate mis en œuvre.

Son évaporation a fourni en effet de l'acétate de baryte cristallisé, presque pur.

D'autre part, la liqueur demeurée dans la cornue était fortement colorée. On a recueilli sur un filtre la partie restée insoluble; on l'a lavée à froid, puis desséchée. Après incinération et changement des cendres en sulfate, on a dosé la potasse sous forme de chloroplatinate. On a ainsi trouvé à 100° $0^g,158$ SO^4K^2 : soit $0^g,071$ de potassium; c'est-à-dire près d'un cinquième du potassium primitif transformé en sel insoluble.

5. La *distillation* de l'acide humique avec une *dissolution de chlorure de potassium* a fourni à peu près les mêmes résultats qu'avec l'eau pure. L'acide humique a retenu seulement une trace de potassium.

Cet acide paraît donc ne déplacer que des traces d'acide chlorhydrique dans les conditions sus-décrites; tandis qu'il entre en équilibre marqué avec l'acide acétique.

II. — Acide humique ancien.

1. *Analyse :* L'acide humique décoloré, c'est-à-dire jauni par l'action prolongée de l'air et de la lumière, exercée sur une faible épaisseur, peut perdre du carbone, jusqu'à n'en plus renfermer que 61,5 centièmes, au lieu de 66,4; l'hydrogène ne variant guère (*Chimie végétale et agricole,* t. IV, p. 180). L'échantillon sur lequel j'ai opéré actuellement était moins oxydé et renfermait de l'acide noir mélangé. Il contenait : $C = 65,3$; $H = 4,4$ (séché à 110°).

2. *Macéré avec l'eau* à froid (2 jours), ou à 100° (6 heures), avec 10 fois son poids d'eau, il a fourni une liqueur filtrée acide, à peu près de même titre qu'en opérant avec l'acide humique récent.

3. *Distillé avec l'eau*, il a donné des traces d'acide volatil (quelques dix-millièmes) et la même vapeur éthérée irritante que plus haut, sans furfurol.

4. *Macéré avec l'acétate de potassium*, à froid, soit $2\frac{1}{2}$ fois son poids d'une dissolution d'acétate de potassium ($1^{mol} = 1^{l}$), l'acide humique ancien a fourni une liqueur filtrée titrant, pour 10^{g} d'acide humique, $0^{g},22$ d'acide libre (tant acétique que dérivé humique soluble), et un produit noir insoluble. Ce dernier, bien lavé, contenait $0^{g},13$ de potassium fixé; soit le tiers de cet élément contenu dans l'acétate employé.

5. *Distillation avec l'acétate de potassium*. — On a pris 10^{g} d'acide humique et 100^{cm^3} d'eau renfermant 1^{g}, c'est-à-dire un centième de molécule d'acétate de potassium. On a recueilli 75^{cm^3} d'eau, laquelle contenait $0^{g},082$ d'acide libre, sans que l'action fût encore épuisée; soit un septième environ de l'acide total contenu dans l'acétate. On a poussé plus loin la distillation avec addition d'eau, etc. En définitive, le produit insoluble, recueilli ensuite et lavé, renfermait $0^{g},11$ de potassium fixé; soit un peu plus d'un quart de cet élément initial.

6. Avec le *chlorure de potassium* en solution étendue, par macération ou distillation, résultats presque insensibles.

De même avec le *chlorure de calcium* en solution étendue.

7. *Macération avec l'acétate de calcium*. — On a cru utile de comparer la fixation de la chaux à celle de la potasse, les bases étant prises sous forme d'acétate.

Soit donc 10^{g} ac. humique $+ 25^{cm^3}$ solution d'acétate de calcium ($1^{mol} = 4^{l}$).

Macération à froid 2 jours. On a trouvé : acide mis en liberté $0^{g},17$; c'est-à-dire un peu plus d'un quart de l'acide contenu dans l'acétate.

La matière noire lavée retenait à l'état insoluble : $0^{g},049$

de calcium, valeur voisine des chiffres correspondant à l'acide devenu libre.

On a observé d'ailleurs dans ces essais un excès de titre acide de 0,02 environ, attribuable à la transformation propre de l'acide humique.

On voit encore que le potassium se fixe en doses équivalentes voisines de celles du calcium fixé; surtout si l'on remarque que 20 parties de calcium équivalent à 39,1 de potassium.

III. — Acide humique amidé.

Voici maintenant une expérience qui met en évidence l'intervention d'un acide humique amidé dans les fixations de potasse.

10^{cm^3} d'acide humique (récent) ont été mis en macération pendant 2 jours à froid, en vase clos, avec 25^{cm^3} d'une solution de chlorure de potassium ($1^{mol} = 1^l$) et 25^{cm^3} d'ammoniaque dissoute ($1^{mol} = 1^l$). — On a filtré au contact de l'air et lessivé avec 600^{cm^3} d'eau distillée froide.

La liqueur obtenue est à peu près neutre et contient des sels organiques solubles. Elle renferme à peu près tout le chlore, d'après pesée sous forme de chlorure d'argent.

La partie insoluble a été lavée avec soin à froid, puis séchée à 110°; opération au cours de laquelle elle a émis des vapeurs alcalines.

Analyse :

C = 63,66;
H = 4,34;
Az = 0 98;
K = 3,22;
O = 27,80.

Le rapport atomique du potassium à l'azote est voisin de celui de 1 : 1.

Voici la répartition des alcalis, avant et après l'expérience :

	Initiale.	Finale soluble.		Finale insoluble.		Somme.
Potasse, K^2O	11,75	8,54	+	3,21	=	11,75
Azote	3,50	1,93	+	0,82	=	2,75

On voit qu'il y a eu une perte sur l'azote total ; ce qui s'explique en raison de l'évaporation de l'ammoniaque au cours des traitements.

Quant à la potasse, un peu plus d'un quart a été rendu insoluble par son union avec l'acide amidé ; l'acide chlorhydrique équivalent ayant été changé en chlorhydrate d'ammoniaque : ce qui a été vérifié par dosage du chlore soluble.

C'est ici le lieu de rappeler mes anciennes expériences (*Chimie agricole et végétale*, t. IV, p. 117) sur la matière humique de la terre végétale, isolée par l'action réitérée de l'acide fluorhydrique : cette matière insoluble renferme 3 à 4 pour 100 d'azote. Elle a enlevé à une solution étendue de potasse jusqu'à 44 parties de cet alcali, en formant un sel qui, après lavages prolongés, en a perdu la majeure partie ; mais en retenant encore de 3,7 à 6,2 pour 100 de potasse insoluble, suivant les échantillons. On a signalé plus haut des faits analogues avec les feuilles mortes et le terreau.

SIXIÈME MÉMOIRE.

EXPÉRIENCES SUR LE CHARBON DE BOIS ;

PAR M. BERTHELOT.

I. — *État initial.*

On a pris un échantillon de charbon de bois, aussi homogène et aussi bien préparé que possible, non mêlé

de produits bruns ou incomplètement chauffés; on l'a broyé, tamisé; puis lavé, par macération et décantation, avec de l'eau distillée bouillante, laquelle a été jetée sur un filtre. On a lessivé le produit jusqu'à ce que le liquide filtré ne laissât plus aucun résidu par évaporation sur une lame de platine. Le poids de l'eau employée par ces additions successives s'est élevé à 75 fois celui du produit final, lequel pesait 314^g.

D'après analyse, ce produit final a donné, sur 100 parties de composé organique :

C	91,75
H	2,47
Az	0,32
O	5,46
	100,00

Pour 100^g de matière organique : 1^g,70 de cendres. Celles-ci contenaient :

SiO^2	0^g,083	soit	5,15
CaO	0,679	»	42,20
K^2O	0,156	»	9,71
	0,818	»	57,06
Autres matières (fer, alumine, acides minéraux, etc.)	0,792	»	42,94
	1,61	»	100,00

II. — *Action de l'acide chlorhydrique étendu.*

On a traité 10^g de charbon de bois (séché à 110°) par 100$^{cm^3}$ d'une liqueur renfermant 0^g,9125 d'acide chlorhydrique, et cela de deux manières, savoir :

1° Par macération rapide à froid, suivie de filtration et lavages jusqu'à épuisement;

2° Par réaction du même acide au bain-marie, à 100° en vase clos, pendant 1 heure, et épuisement semblable à froid.

On a ainsi obtenu une portion soluble et un résidu insoluble.

On a séché ce dernier à 110°; on l'a pesé, incinéré et l'on a analysé les cendres. Ces opérations ont fourni pour 10g initiaux :

	A froid.	A chaud.
Résidu insoluble séché à 110°......	9g,86	9g,82
Cendres..........................	1g,60	»

Ces dernières contenaient, pour 100 parties de matière organique totale :

	A froid.	A chaud.
	g	g
SiO^2..............	0,085	0,084
K^2O..............	0,0276	0,018
CaO..............	0,200	0,004

Il y a, en outre, du fer, de l'alumine, des acides minéraux, etc.

La dose de silice est sensiblement la même; mais les doses de potasse et de chaux sont plus fortes dans la matière traitée à froid que dans la matière traitée à chaud, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Les doses d'alcali entrées en dissolution, calculées par différence avec l'analyse du produit primitif, seraient :

	A froid.	A chaud.
K^2O.	0g,128	0g,138
CaO..............	0g,479	0g,675

On remarquera que le traitement chlorhydrique a enlevé à peu près toute la chaux; résultat analogue à celui observé sur la terre arable. Tandis qu'il est resté sous forme insoluble 18 centièmes, ou un sixième de la potasse, à froid; 12 centièmes, ou un neuvième, à chaud.

La présence dans le charbon de bois de sels de potasse insolubles, non seulement dans l'eau qui en avait laissé dans cet état 0g,156, mais même dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, est ainsi contrôlée. Elle ne

résulte pas d'un lavage incomplet, lequel aurait respecté proportionnellement la chaux. La dose de potasse insoluble est d'ailleurs trop considérable pour être attribuée, du moins en totalité, à la présence de la proportion de silice trouvée dans l'analyse.

Il est établi par ces observations que le charbon de bois contient des acides particuliers, formant des sels de potasse insolubles, analogues à ceux qui existent dans les matières humiques et dans les matières végétales vivantes : acides plus énergiques même, puisqu'ils résistent en partie à l'action des acides minéraux forts, tels que l'acide chlorhydrique.

III. — *Doubles décompositions salines.*

Venons aux expériences de double décomposition saline, réalisées avec l'acétate de potasse et avec l'acétate de chaux.

On a pris 20^{g} du charbon de bois précédent, bien lavé à l'acide chlorhydrique étendu, épuisé par l'eau, puis séché à 110°. On les a mis dans un ballon avec 10^{cm^3} d'une solution d'*acétate de potasse* contenant $0^{g},994$ de ce sel, en ajoutant 220^{cm^3} d'eau distillée.

Après macération à froid pendant 48 heures, on a filtré et lavé par lixiviation, jusqu'à absence de résidu sensible, par évaporation de la liqueur sur une lame de platine. On a séché à 110° la matière insoluble et l'on a analysé, d'une part, la liqueur filtrée et, d'autre part, le résidu insoluble, après incinération.

Les mêmes opérations ont été exécutées, d'autre part, après macération à chaud : 6 heures à 110°, en vase clos.

Enfin, on a exécuté les mêmes opérations avec l'acétate de chaux : 20^{cm^3} renfermant $0^{g},88$ de ce sel.

Voici le résumé des résultats observés : rapportés à 100^{g} de la matière organique du charbon de bois séché à 110°.

Acétate de potasse.

État initial.

SiO^2	0,082 (insoluble)
K^2O	0,156 + 2,407 = 2,563
CaO	0,679

État final.	A froid.	A chaud.
SiO^2	0,082 (insoluble)	0,084 (insoluble)
K^2O dissoute	2,214	2,225
K^2O insoluble	0,238	0,180
	2,452	2,405
CaO dissoute	0,036	0,033
CaO insoluble	0,657	0,669
	0,693	0,702

Acétate de chaux.

État initial.

SiO^2	0,082
K^2O	0,156
CaO	0,679 + 1,414 = 2,093

État final.	A froid.	A chaud.
SiO^2	0,084 (insoluble)	0,085 (insoluble)
K^2O dissoute	0,0424	0,086
K^2O insoluble	0,1192	0,069
	0,1616	0,155
CaO dissoute	1,387	1,308
CaO insoluble	0,719	0,823
	2,106	2,131

Tous les résultats mesurés ont été reproduits dans ces Tableaux, sans chercher à rectifier les petits écarts ou erreurs, inévitables dans une si longue série de déterminations. Les conclusions que ces résultats ont permis d'en tirer, même dans cette limite, ne sont pas équivoques.

1° En premier lieu, la silice se retrouve avec le même poids sensiblement : toujours insoluble, et sans qu'elle

ait fixé de chaux ou de potasse, non éliminable par les traitements analytiques ordinaires.

2° Avec l'acétate de potasse, la dose de potasse insoluble augmente de moitié à froid; notablement moins à chaud, quoique toujours notablement. La présence de l'acétate de potasse solubilise d'ailleurs une portion de la chaux.

3° Avec l'acétate de chaux, une partie de la potasse insoluble entre au contraire en dissolution, tandis qu'une fraction de la chaux acquiert l'état insoluble.

Ces phénomènes divers et l'opposition entre les effets produits par la réaction de l'acétate de potasse et par celle de l'acétate de chaux, observables soit avec les feuilles fraîches, soit avec les matières humiques, soit avec le charbon de bois, sont conformes aux prévisions qui résultent de la Mécanique chimique.

Les résultats généraux qui viennent d'être exposés sont analogues à ceux observés avec les feuilles mortes et avec le foin et le chêne vivants. Ils tendent à établir quelque analogie de constitution entre les acides insolubles et polymérisés renfermés soit dans les végétaux frais, soit dans les matières humiques, soit enfin dans les produits charbonneux qui en dérivent.

Cependant la matière noire constitutive du charbon de bois, après traitement chlorhydrique, ne renferme plus d'acide susceptible de faire la double décomposition avec les sels de potassium. Elle retient d'ailleurs une certaine dose de potasse insoluble, même après ce traitement; ce que ne font pas les feuilles de chêne. Ce double caractère distingue donc les composés potassiques insolubles existant dans la feuille vivante et ceux du charbon de bois. De là résulte une certaine lumière sur la constitution et l'énergie relative des acides insolubles formant des composés alcalins insolubles dans les végétaux.

En fait, les acides contenus dans le charbon de bois sont les plus énergiques; car ils forment des sels potas-

siques susceptibles de résister d'une façon plus marquée à l'action de l'acide chlorhydrique. Mais les caractères généraux des équilibres sont analogues.

J'avais pensé à étendre ces études à la houille et à son dérivé pyrogéné, le coke; mais j'ai dû y renoncer, en rencontrant des conditions et des difficultés spéciales, telles que : les doses considérables de silice, de silicates et parfois de pyrites, contenues dans ces matières. En outre, la nature bitumineuse de la houille empêche un contact exact entre cette substance, si imparfaitement pulvérisable, et les dissolutions aqueuses des sels alcalins.

D'autre part, le coke renferme des substances frittées, agrégées par une fusion partielle et protégées par un vernis de silicates et aluminates fondus, qui les imprègne; toutes circonstances qui en ont profondément modifié la cohésion. Leur constitution chimique les rapprocherait plutôt de certains alliages métalliques. En tout cas, elle n'est pas assimilable à la constitution saline et elle ne se prête plus ni en fait, ni en théorie aux mêmes équilibres et substitutions.

Au contraire, le charbon de bois retient encore quelque chose de la structure et des affinités chimiques des principes contenus dans les êtres organisés dont il dérive. En fait, je le répète, on a vu qu'il se prête, dans une certaine mesure, à des substitutions et équilibres salins du même ordre.

RECHERCHES SUR QUELQUES MÉTAUX ET MINERAIS TROUVÉS DANS LES FOUILLES DU TELL DE L'ACROPOLE DE SUSE, EN PERSE;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

M. de Morgan nous a prié d'examiner divers objets métalliques et minéraux, provenant de ses fouilles en

Perse, dans la partie de Suse désignée sous le nom de *Tell de l'Acropole*. Cet acropole a été successivement occupé par les Élamites, les Achéménides, les Parthes, les Sassanides et les Arabes. Les objets qui nous ont été remis proviennent surtout des couches profondes de l'époque Élamite (antérieure à 750 av. J.-C.), sans que leur origine toutefois puisse être absolument garantie. Plusieurs ont été trouvés dans les ruines du temple du dieu Susinak (xe siècle avant notre ère) et l'un d'eux porte une inscription au nom d'un roi Silhak (entre 1000 et 750 av. J.-C.).

Voici le résumé des résultats de nos analyses.

On remarquera particulièrement l'existence du nickel, accompagnant le cuivre dans un certain nombre de ces objets : il paraît avoir été fourni par un minéral mixte, ou par un mélange de minerais, tels que des pyrites mixtes, où le cuivre était associé à une certaine proportion de nickel. Nous n'avions rencontré jusqu'ici aucune proportion de ce métal dans les analyses que nous avons faites d'objets provenant de l'Égypte et de la Chaldée. Il y aurait lieu d'en rechercher l'origine dans les montagnes des environs de Suse.

I. — Objets d'argent.

Fragment d'un vase en argent brisé et fortement altéré par sa transformation en chlorure, qui l'a désagrégé. La forme en était circulaire, indiquée par deux rainures de la partie supérieure d'un fragment, correspondant sur cette partie à un diamètre de 4^{cm} à 5^{cm} vers l'ouverture du vase. La face intérieure a conservé son poli, en prenant une teinte noir violacé très foncée. Un autre fragment semble répondre à une partie plus basse, telle que la gorge d'un gobelet de forme conique.

Ces fragments s'écrasent facilement; mais ils se pulvérisent moins bien, en fournissant une poudre gris foncé,

insoluble dans l'eau. Partie principale : chlorure d'argent.

La matière est peu homogène.

Deux échantillons ont été analysés quantitativement. Leur composition est voisine, sans être identique à cause d'altérations inégales.

Éléments trouvés : argent, chlore, sable, or, cuivre, fer, chaux, eau.

Ni arsenic, ni acide carbonique.

Analyse (premier fragment).

	Sur 100 parties.	
Chlore	16,98	16,72
Or	1,12	
Argent total	65,27	64,14
Cuivre	2,94	
Sable	1,44	

Perte dans un courant d'hydrogène, à chaud : 21,08

D'après cette analyse, il restait une certaine dose d'argent excédant celle du chlorure normal AgCl; lequel répondrait aux rapports 64,8 : 21,2.

Ce chlorure résulte de l'action des eaux saumâtres sur l'alliage primitif.

La dose de cuivre représenterait à peu près $\frac{1}{5}$ du poids de l'argent et même un peu davantage, une portion du chlore étant combinée au cuivre.

Mais cet argent doit être considéré plutôt comme constituant le sous-chlorure connu Ag^2Cl.

La dose du cuivre a été trouvée un peu moindre dans une portion entourée de patine; sans doute à cause de l'altération plus rapide du cuivre.

La perte de poids dans l'hydrogène constitue une vérification (chlore éliminé sous forme de HCl; oxygène, sous forme d'eau, et eau préexistante).

On remarquera l'existence d'or à dose notable, associé à l'argent; il correspond sans doute à l'emploi d'un minerai

aurifère et à une époque antérieure au VIe siècle avant J.-C., époque où l'on ne savait pas bien séparer l'or de l'argent.

Cette dose a été trouvée un peu moindre dans l'échantillon suivant, plus profondément désagrégé et mélangé de carbonates de chaux et de cuivre (patine).

Analyse (deuxième échantillon).

Chlore	18,85
Argent	63,60
Or	0,34
Cuivre	1,55
Chaux	4,58
Oxyde de fer	0,27
CO^2	5,34
Eau et perte	5,7

Ici encore le chlore est insuffisant pour le chlorure normal; ce qui accuse le sous-chlorure Ag^2Cl.

II. — Objets de cuivre et de bronze.

1. Calotte de bronze en forme de cloche, formée par un des montants d'un battant de porte, avec inscription au nom du roi Silhak, sur laquelle M. V. Scheil a bien voulu me remettre la Note suivante :

« L'inscription en langue anzanite de la calotte de bronze se lit :

» 1. *Sunkik Si-il-ha-ak* (*nap*) *Šušinak ša-ak*
» 2. ... *da-si-' si-a-an DIL-BAT*
» 3. *Za-na Šu-šu-un-' i-du-nu-uš*

c'est-à-dire :

» 1. Le roi Silhak Šušinak fils
» 2. de ... dasi' (dans) le temple d'Ištar
» 3. déesse de Suse, a voué (ceci).

» Le titulaire vivait entre 1000 et 750 avant J.-C., et n'a rien de commun avec le grand roi Šilhak In Šušinak fils de Šutruk *Nahhunte* (*1100* avant J.-C.). »

Forme générale : moitié d'un ellipsoïde allongé placé verticalement.

Longueur (hauteur).................	$31^{cm},5$
Profondeur........................	$28^{cm},5$
Diamètre extérieur à l'orifice........	21^{cm}
Diamètre intérieur à l'orifice, un peu variable suivant les directions.....	$17^{cm},5$ à 18^{cm}
Diamètre extérieur, à une distance de 6^{cm} à 7^{cm} du fond..................	18^{cm}
A l'orifice : épaisseur irrégulière.....	15^{mm} à 22^{mm}
Poids..............................	$18^{kg},7$

Calotte préparée par le moulage grossier d'un alliage fondu.

Matière partiellement oxydée, très dure et fragile. Métal rougeâtre, d'une nuance un peu plus claire que le cuivre pur. Patine verdâtre.

A 6^{cm} de distance de l'orifice (comptés sur la génératrice) deux larges trous symétriques, d'un diamètre de 16^{mm}, ayant servi au passage d'une tige horizontale soutenant la cloche. Au-dessous de l'orifice, inscription ci-dessus, surmontée d'un petit trou carré.

La base arrondie porte une empreinte carrée, à peu près régulière, indiquant le point où elle reposait sur son moule.

Éléments trouvés : étain, cuivre.

Éléments absents : plomb, zinc, arsenic.

Analyse.

	Pour 100.	
Étain....................	11,35	
Cuivre....................	85,20	85,56
	97,05	
Oxygène et divers........	2,95	
	100,00	

2. Fragment de tombeau en bronze de l'époque achéménide. — Le fragment appartient à un monument de

bronze, très remarquable par sa forme et par sa destination; il renfermait les os d'un squelette et de précieux bijoux d'or et d'émaux, dont le style, influencé par l'art grec et l'art égyptien, indique l'époque achéménide et la fin de cette période.

Matière verdâtre, peu homogène à la coupe; cassante, mais difficile à pulvériser; contient des grains métalliques; coupure verte.

Elle renferme une matière organique.

Éléments trouvés : carbone, azote, eau, CO^2, chlore, sable, étain, cuivre, fer, plomb, chaux.

Éléments absents : arsenic, argent, zinc.

Traces de magnésie.

Analyse.

Eau	1,66	
Acide carbonique minéral	6,20	
Carbone	2,14	
Hydrogène	0,52	
Azote	0,25	
Chlore	3,07	
Sable	1,13	
Chaux	8,98	8,80
Étain	9,36	
Cuivre	55,85	55,48
Oxyde de fer	2,53	
Plomb	2,32	2,24
	95,09	
Oxygène et divers	4,91	

D'après ces chiffres, la partie métallique était constituée par un bronze formé de :

Cuivre	82,7
Étain	13,9
Plomb	3,4
	100,0

C'est donc un bronze mixte, riche en étain et contenant du plomb.

Ce métal a été recouvert d'une peinture, probablement bitumineuse et telle que la matière brute analysée renfermait en plus 2,14 centièmes de carbone organique. Ce bronze s'est trouvé en contact avec du sable, du carbonate de chaux et des eaux saumâtres, qui ont formé avec la matière organique et les métaux une patine chlorurée.

3. Fragment d'un vase ou coffret provenant d'un dolmen de 7^{m},20. Vadjalik. — Fragments informes de feuillets métalliques cassés. Couleur rouge, métal oxydé à la surface. Épaisseur 0^{mm},55 à 0^{mm},45 suivant la patine. La légère courbure d'un fragment est le seul indice d'une forme régulière.

Assez résistant, coupure métallique, forte patine.

Éléments trouvés : cuivre, étain, fer.

Éléments absents : arsenic, plomb, argent, zinc.

Traces de nickel, de silice, de chaux.

Analyse.

Étain	8,45	8,60
Cuivre	89,46	
Fer	0,53	
	98,44	
Divers	1,56	

C'est un bronze, dans lequel le rapport du cuivre à l'étain est à peu près normal. La présence d'un peu de fer est à remarquer.

4. Métal et scories ramassés dans les fouilles de Suse.

α. Fragment métallique et noyau métallique de scories, cuivre à peu près pur, avec traces d'étain et de plomb.

β. La surface des scories a été grattée, le produit pulvérise. Fragment métallique au sein d'une masse oxydée.

Analyse.

	Pour 100.	
Cuivre	67,79	67,59
Oxyde de nickel	2,30	2,43
Oxyde de fer	2,59	
Chlore	9,36	
Silice	4,21	
	86,25	
Traces d'étain, de plomb, d'arsenic; oxygène, eau et divers	13,75	

On voit que l'alliage primitif a été attaqué lentement par des eaux saumâtres. Il est remarquable par les proportions de nickel et de fer qu'il renferme.

5. Fragments de vases de bronze et de plaques de bronze (fouilles du temple de In Susinak). — Fragments informes de grande dimension d'une plaque circulaire de 7^{cm} à 8^{cm} de rayon et d'un objet circulaire incurvé en creux, plus épais de 7^{mm} à 8^{mm} au cordon et plus bas de 2^{mm}. Patine épaisse. Quelques petits fragments cannelés.

Pulvérisation facile. Matière fortement oxydée.

Éléments trouvés : cuivre, plomb, étain, chlore, eau.

Éléments absents : argent, zinc, arsenic, acide carbonique.

Traces de nickel, de fer et de chaux.

Analyse.

	I.	II.
Étain	19,80	18,97
Cuivre	52,27	51,83
Plomb	7,04	7,37
Chlore	1,39	
Oxyde de fer	0,46	
	80,96	
Oxygène et eau, etc	19,04	
	100,00	

Perte de poids dans un courant d'hydrogène	18,55
Eau recueillie pendant la réduction	16,87

C'est un bronze très riche en étain et contenant du plomb.

Fragments trop peu accentués pour permettre de préciser les objets originels.

6. Fragments d'outils provenant de fouilles du temple In Šusinak. — (1). Lot comprenant 2 clous de bronze : n° 1, gros ; n° 2, petit clou.

A. *Gros clou tordu.* — Longueur, 6cm,8. Tête du clou, 20mm à 22mm. Épaisseur correspondante, 8mm. Section, 10mm de côté. Angles plus ou moins arrondis. Surface oxydée. Taches vertes d'atakamite, gris terre et couleur d'oxydule de Cu. Poids, 38g,5.

Cassure métallique brillante de cuivre.

Examen qualitatif.

Métal. — Trouvé : *cuivre* presque pur, pas d'étain.

Patine. — Peu de Fe, Ca. Sable de la patine. Cl, traces.

Éléments non trouvés : Pb, Ag, Sn, Zn, Hg, As, Sb, P, Ni.

Sa torsion indique que le métal n'a pas été dressé à l'origine.

B. *Petit clou.* — Longueur, 43mm. Il a été cassé à son extrémité. Section à angles arrondis, 6mm de côté vers le bas, 7mm vers le haut. Tête champignon de 14mm de diamètre, quadrangulaire, partagée par des rayures longitudinales plus ou moins symétriques. Surface oxydée. Poids, 13g,8.

La cassure indique un métal complètement oxydé.

Examen qualitatif.

Cuivre, métal dominant.

Étain, petite quantité.

Sable, fer, Ca, Cl, très peu.

Non trouvé : Ag, Pb, Zn, Ni (?), As, Sb, P.

Examen quantitatif du noyau oxydé.

Cu........................	77,2
Sn........................	16,1
Fe........................	traces
	93,3
Oxygène, etc.................	6,7

(2). TROIS ANNEAUX :

A. Grand anneau fermé avec saillie;

B. Anneau moyen non fermé;

C. Anneau un peu plus petit non fermé.

A. *Grand anneau.* — Fermé par une sorte de nœud de la tige métallique.

Diamètre	extérieur........	30mm
»	intérieur.........	18mm
»	apparent du tore..	6mm à 7mm
Poids.....................		9g,3

Saillie de 1cm, 1 cran ou cassure ancienne.

Patine terreuse. Très cassant. Cassure brune. *Fer oxydé.* Poussières attirables à l'aimant.

Examen qualitatif.

Fer, métal dominant, oxydé.

Cu, très petite quantité, patine.

Sable, Ca, Cl, CO^2 de la patine.

Non trouvé : Pb, Ag, Hg, As, Sb, Sn, Zn, Ni, P.

B. *Anneau moyen.* — Anneau ouvert aminci vers l'ouverture.

Diamètre	extérieur.....	25mm
»	intérieur	17mm
»	du tore........	4mm,4 à 5mm,2
Poids..................		4g

Surface irrégulière rugueuse. Une rainure non symétrique incomplète.

Patine grisâtre, taches vertes.

Cassure métallique, granuleuse, brillante à l'intérieur de l'anneau.

Examen qualitatif.

Cu, métal dominant presque pur.

Sable, Fe, Ca, très peu de la patine.

CO^2, Cl, petite quantité (atakamite).

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, As, Sb, Zn, Ni, P.

C. *Anneau ouvert :*

Diamètre	extérieur	24^{mm}
»	intérieur	16^{mm}
»	variable du tore	$3^{mm},4$ à $4^{mm},2$
Poids		$4^{g},2$

Patine grise rugueuse.

Cassure métallique oxydée.

Analyse qualitative.

Métal dominant : Cu, Sn petite quantité.

Sable, Fe, Ca, Cl, CO^2, dans la patine.

Non trouvé : Pb, Ag, Sb, As, Zn, Ni, P.

Analyse quantitative du noyau.

Cu	89,8
Sn	5,7
Fe	0,9
Ni	traces

(3): Clou entouré d'une épaisse patine jaunâtre et que l'on avait regardé d'abord comme un objet en fer.

Clou partiellement recouvert d'une terre calcaire.

Métal oxydé extérieurement. A l'intérieur, cassure métallique brillante.

Longueur totale	30mm
Diamètre de la tête	13mm
Épaisseur	4mm
Section	4mm à 5mm
Poids	3g,4
Pointe	20mm
Longueur à la base, allant en pointe	4mm à 5mm

Analyse qualitative.

Métal dominant : Cu; pas d'étain, Cu pur probablement.

Sable, Fe, CO^3Ca de la terre. Patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, As, Sb, Ni, Zn.

D'après ces premiers résultats, on voit qu'à côté des objets en cuivre pur (clous, anneaux), on trouve des objets similaires en bronze, avec traces d'étain variables.

(4). PETITE PELLE A MANCHE PLEIN.

Longueur totale	73mm
Largeur de la base	30mm
Diamètre du manche	8mm
Épaisseur dans la partie dilatée (patine comprise).	2mm à 3mm
Poids	40g,5

Le manche est formé en partie par la lame recourbée sur elle-même, la partie supérieure du manche a une section anguleuse et pleine. Patine grise; cassure métallique brillante granuleuse.

Examen qualitatif.

Cuivre, métal dominant; Sn, petite quantité; As, présence certaine.

Sable, Fe dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sb, Zn, P.

Analyse quantitative sur un noyau prélevé en A.

Cu	98,7
Sn	0,3
Fe	0,2
Ni	0,3

(5). Objet semblable à une mèche de vilebrequin, armé de deux pointes et se continuant avec une tige, brisée actuellement.

Longueur totale	37mm
Longueur de la tige fine	18mm
Diamètre »	4mm à 5mm
Longueur de la partie renflée portant les deux pointes ou crochets	19mm
Diamètre de la partie renflée	10mm
Poids	8g

Surface métal oxydé. Patine terreuse. Cassure métallique brillante de cuivre.

Examen qualitatif.

Cu presque pur, pas d'étain.

Traces de Fe, Ca, CO^2, Cl, sable dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, As, Sb, Zn, Ni, P.

(6). Fil de bronze entouré d'une gangue ayant servi à réunir des perles en bitume (servant de costume à une statue?). Temple de In Susinak, diamètre apparent (avec patine) : 1mm.

Éléments trouvés : cuivre, traces de plomb, d'étain et de nickel (?).

Métal cassant, oxydé en partie.

Analyse.

Cuivre pour 100	96,91

Gangue. — *Éléments trouvés :* cuivre, silice, plomb (?), chlore. Petites quantités de fer, de nickel (?).

Éléments absents : argent, zinc, arsenic.

(7). Tige métallique, avec effilure sur une région.

Longueur	11^{cm}
Diamètre de la tige (avec patine)	3^{mm},9 à 4^{mm},7
Diamètre du fil	2^{mm}
Poids	9^{g}

Tige présentant une solution de continuité au voisinage d'une extrémité.

Taches vertes d'atakamite. Cl notable.

Surface rugueuse oxydée. Cassure métallique franche de Cu avec parties oxydées.

Examen qualitatif.

Cu presque pur, pas d'étain.

Fe, Ca, Cl sable dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, Sb, As, Ni, Zn, P.

(8). Pied d'outil ou de statuette.

Diamètre	55^{mm} à 15^{mm}
Hauteur	22^{mm}
Poids	81^{g},5

Surface métal oxydé, oxydule de Cu, taches d'atakamite. Le pied se termine en surface tranchante. Cassure métallique, aspect de cuivre pur.

Examen qualitatif.

Métal dominant : Cu ; un peu d'étain.

Fe, Ca, Cl et traces de CO^2 dans la patine.

Non trouvé : Pb, Ag, As, Sb, Zn, P.

Analyse quantitative sur un noyau de la région centrale.

Cu	98,6
Sn	1,0
Fe	0,3
Ni	traces

(9). LAME IRRÉGULIÈRE

Épaisseur (avec patine)...	$4^{mm},5$ à $5^{mm},5$
Longueur................	60^{mm}
Largeur..................	25^{mm} à 15^{mm}
Poids....................	$25^{g},5$

Surface oxydée, taches d'atakamite. Oxydule de cuivre. Cassure de métal oxydé, avec oxydule de Cu.

Examen qualitatif.

Cu, métal dominant; Sn, un peu.
Fe et sable, Cl dans la patine.
Non trouvé : Ag, Pb, As, Sb, Zn, P.

Examen quantitatif de la région A. *Noyau oxydé.*

Cu..........................	74,5
Sn..........................	10,3
Fe..........................	0,15
Ni..........................	traces

(10). FRAGMENT OXYDÉ ayant l'apparence d'une lame.

Hauteur...............	30^{mm}
Largeur................	18^{mm} à 20^{mm}
Épaisseur..............	5^{mm}
Poids..................	$18^{g},5$

Couleur grise. Cassure de métal oxydé.

L'attaque par l'acide indique aussi un métal oxydé; car il ne se produit pas de vapeurs nitreuses.

Métal dominant presque pur : plomb complètement oxydé.

Traces de fer et de sable dans la patine. CO^2 notable. Cl traces.

Ni cuivre, ni étain, en particulier.

Non trouvé : Ag, Cu, Sn, As, Sb, Zn, Ni.

Ces différents objets présentent la même diversité que les clous dans le rapport entre le cuivre et l'étain.

(11). Pointe de javelot. — Forme conique, avec cavité intérieure de même forme.

Longueur	50^{mm}
Diamètre de la tranche supérieure	13^{mm}
Épaisseur	$3^{mm},1$ à $3^{mm},8$
Poids	$16^{g},5$

Surface rugueuse, métal oxydé incomplètement; 3 rainures ou fentes peu symétriques allant presque jusqu'à l'extrémité.

Patine de teinte grise, cassure oxydée terne (friable).

Analyse.

Sn	11,4
Cu	67,3
Fe	traces

L'existence d'une pointe d'arme en bronze dénote une époque ancienne; le fer n'ayant pas tardé à remplacer le cuivre dans la fabrication des armes dans les temps historiques proprement dits.

D'après son aspect, cette pointe semble avoir été fabriquée en tordant violemment une lame de 3^{mm} à 4^{mm} d'épaisseur. La torsion a eu pour effet de développer 3 fissures de la base au sommet, convergeant vers le même point que la jonction des deux extrémités de la lame tordue.

Cette pointe de javelot n'a donc pas été fabriquée par moulage, mais par la torsion d'une lame de bronze; ce qui semble représenter une grande antiquité, la pratique du moulage ayant dû se répandre de bonne heure.

(12). Minerai ou mélange d'origine inconnue. — Cassant, facile à pulvériser, poudre rougeâtre.

Éléments trouvés : silice, étain, cuivre, eau, chaux, fer, chlore.

Éléments absents : plomb, argent, zinc, magnésie, arsenic. Traces de nickel, traces de CO^2. Soufre $= 0$.

	Pour 100.	
Silice	21,25	
Étain	0,83	
Cuivre	45,98	46,07
Oxyde de fer	15,02	
Chaux	5,14	
Chlore	0,77	
Eau	2,17	
	91,16	
Oxygène et divers	8,84	

En somme, mélange de cuivre un peu altéré, avec de la silice et de l'oxyde de fer.

III. — Objets de plomb.

(1). Cuboïde métallique avec gangue blanche peu épaisse : les trois dimensions sont 25^{mm}; 23^{mm}; 20^{mm}. Arêtes mousses.

Au centre d'une des six faces, enfoncement circulaire de 2^{cm} environ de diamètre (trace de support?).

Plomb pur industriellement. Destination inconnue.

(2). Litharge fondue avec de la craie et un peu de sable.

Prisme de couleur ocreuse, très lourd. Matière facile à pulvériser, à cassure conchoïdale. Soluble, avec faible résidu, dans l'acide nitrique faible.

Analyse.

	Pour 100.	
Plomb	74,68	74,29
Silice	2,35	2,67
Oxyde de fer	1,27	0,98
Chaux	2,89	3,12
Chlore	1,96	
CO^2	4,99	
Eau	1,31 (perte à 110°)	
Magnésie	0,51	
	89,96	
Oxygène et divers	10,04	

(3). SILICATE DE PLOMB, DE CUIVRE ET DE FER. — Très lourd, aspect gris et verdâtre sur quelques points; cassure d'un gris bleu, pulvérisation facile, poudre grise. Se dissout incomplètement dans l'acide nitrique; fond par la chaleur en une substance bleu foncé à chaud.

Analyse.

	Pour 100.
Cuivre	7,36
Plomb	55,37
Silice	12,03
Chaux	4,77
CO^2	3,91
Eau	1,51
Oxyde de fer	4,26
Chlore	1,08
	90,29

Les numéros 2 et 3 se rapportaient à quelque fabrication industrielle, peut-être céramique.

SUR LA PRÉPARATION DES GAZ PURS;

PAR M. HENRI MOISSAN.

La préparation des gaz purs est une opération toujours longue et délicate. Cette préparation est, le plus souvent, difficile, parfois même impossible par suite des réactions ou de la forme même des appareils employés. Nous devons reconnaître que, dans l'état actuel de la Science, un grand nombre de gaz n'ont pas encore été maniés dans un état complet de pureté.

Sans même faire intervenir les petites quantités d'air et d'eau qui sont retenues très énergiquement à la surface du verre, les appareils ordinaires, qui sont employés à la

préparation des gaz, ne permettent pas d'obtenir ces corps complètement exempts de traces d'azote et d'oxygène provenant de l'air atmosphérique qui nous entoure et qui se dissout dans tous les liquides employés dans nos réactions.

Nous donnerons, dans ce Mémoire, la description d'un appareil très simple avec lequel nous avons pu préparer rapidement la plupart des gaz dans un grand état de pureté.

I. *Dessiccation des gaz.* — Lorsque nous voulons dessécher un gaz, nous employons, soit des flacons à plusieurs tubulures, soit des éprouvettes desséchantes, qui contiennent des matières avides d'eau : ponce poreuse mouillée d'acide sulfurique, chlorure de calcium fondu ou poreux, chaux vive, etc. Toutes ces matières sont imprégnées d'air, parfois même de différents gaz. Elles donnent souvent naissance à des réactions secondaires produisant des impuretés : telle l'attaque lente du caoutchouc des appareils par l'acide sulfurique froid qui produit un dégagement continu de gaz sulfureux. De plus, les bouchons de liège ou de caoutchouc ne perdent que lentement l'humidité et les gaz qu'ils contiennent.

Description d'un appareil servant à la dessiccation des gaz. — Pour toutes ces raisons nous avons remplacé cet ensemble volumineux de flacons et d'éprouvettes par deux petits appareils en verre d'un très petit volume.

Le premier (a), de 30^{cm^3}, a la forme d'un cylindre fermé à ses deux extrémités ; il porte, à la partie supérieure, deux tubes soudés, l'un plongeant jusqu'au fond de l'appareil et l'autre débouchant dans l'espace annulaire.

Le second tube (b), qui va faire suite au premier, est un tube en U de 15^{cm^3} environ, portant, sur l'une de ses branches, huit boules de moyenne grandeur, et, sur l'autre, deux plus petites. Cette série de parties cylin-

driques et de sphères a pour but de changer à chaque instant la vitesse du gaz, de le mélanger et de le forcer à s'étaler sur la paroi de verre refroidie. Ces deux appareils sont placés dans des vases de Dewar remplis de liquides réfrigérants à des températures qui varient de — 30° à — 200°. Nous utilisons pour dessécher les gaz, au moyen de cet appareil, le procédé purement physique de la condensation de l'eau à très basse température (1).

Nous nous sommes assuré d'abord que, lorsqu'un gaz saturé d'humidité traversait cet appareil avec la vitesse de 1^l en 10 minutes, toute la vapeur d'eau était retenue à la température de — 50°. Une série de tubes desséchants, pesés au préalable, n'augmentaient pas de poids lorsqu'ils étaient traversés par un volume de 3^l d'air desséché. En réalité, le gaz renferme encore une trace d'eau qui correspond à la tension de vapeur de la glace à — 50°. Mais, pour nous autres chimistes, cette petite quantité est certainement plus faible que celle que peut nous fournir le verre ordinaire et les bouchons employés dans la plupart de nos expériences.

Si nous voulons une autre preuve de la dessiccation suffisamment grande de ces gaz, nous la trouverons dans l'expérience suivante : de l'air saturé d'humidité est lentement desséché dans notre appareil à des températures décroissantes de — 10°, — 20°, — 30°, — 40°, — 50°, — 80° et — 100°; c'est à peine si le gaz qui a traversé nos deux tubes maintenus à la température de — 30° fournit encore une trace de fumée perceptible avec le fluorure de bore.

(1) En 1889, nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer cette méthode, soit pour séparer le fluor de l'acide fluorhydrique, soit pour dessécher les gaz (*Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 799). Nous sommes revenu sur le même sujet à propos de l'action de l'anhydride carbonique complètement desséché sur l'hydrure de potassium (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 723).

L'appareil que nous proposons nous fournit donc une véritable dessiccation physique sans addition de réactifs ou de matières poreuses pouvant amener nombre d'impuretés.

Lorsque l'on veut dessécher un courant de gaz assez rapide, il faut augmenter la longueur du dessiccateur et le nombre des boules, ou bien ajouter un nouveau tube à boules à l'appareil. Nous ne nous sommes arrêté à cette forme d'appareil qu'après des séries comparatives faites au moyen de tubes à olives et de tubes à chicanes. De même, la substitution du laiton et du platine au verre mince ne nous a pas donné de meilleurs résultats. Dans quelques essais nous avons empli nos tubes à boules de petites sphères de plomb de chasse et la dessiccation a été moins bonne. C'est qu'en effet cette dernière est obtenue par le frottement de la nappe gazeuse sur la paroi froide au moment où le gaz sortant du tube cylindrique s'étale en éventail sur la paroi courbe de la sphère par suite de la différence d'écoulement des molécules gazeuses.

II. *Purification des gaz.* — Jusqu'ici pour purifier les gaz on s'était contenté, le plus souvent, d'obtenir un dégagement très long de façon à chasser, autant que possible, l'air des appareils le plus souvent très volumineux. Cette méthode peut fournir des résultats approchés lorsqu'il s'agit de gaz assez lourds comme le chlore et l'anhydride carbonique qui repoussent devant eux l'air contenu dans tout l'appaeil, elle est insuffisante dans les autres cas. Dans une préparation d'anhydride carbonique exécutée dans l'appareil classique formé d'un flacon à deux tubulures, d'un flacon laveur et d'une éprouvette à bicarbonate de sodium, nous avons trouvé que le quatrième litre de gaz ne renfermait plus que 0,88 d'air amosphérique, ce qui n'est pas négligeable; au contraire, la même expérience, faite avec un gaz léger comme l'ammoniac, nous a donné, pour les huit premiers litres dégagés, les chiffres suivants :

	Air pour 100.		Air pour 100.
Premier litre.......	98,00	Cinquième litre....	4,10
Deuxième litre.....	92,28	Sixième litre......	1,40
Troisième litre.....	48,00	Septième litre.....	0,93
Quatrième litre....	21,02	Huitième litre.....	0,89

Dans tous ces appareils, les tubes de sûreté qui permettent la rentrée de l'air sont aussi l'une des causes qui empêchent d'obtenir des gaz purs. Enfin, même avec les appareils continus, comme ceux de Deville ou de Kipp, on sait que la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans les liquides acides que renferment ces appareils, amène des traces d'impuretés.

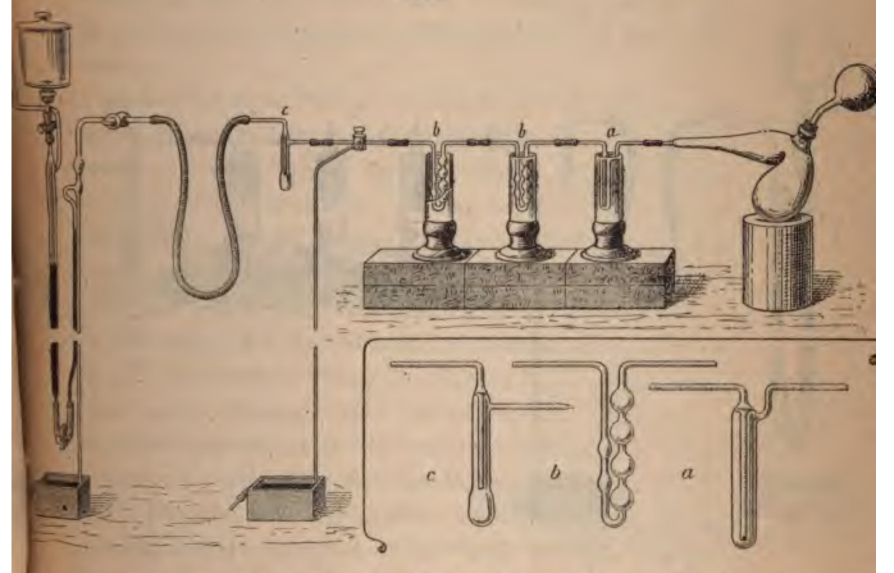
Le principe de notre appareil est des plus simples. Il consiste à liquéfier le gaz dans un tube de quelques centimètres cubes de volume, puis à le solidifier et à faire le vide dans cet appareil au moyen d'une trompe à mercure. Nous laissons ensuite le corps solide reprendre l'état liquide, puis l'état gazeux et se dégager par un simple retour à la température ordinaire. Si le gaz solidifié est pur, on peut le recueillir dans des flacons pleins de mercure si ce métal n'est pas attaqué. Si le gaz solidifié est impur par suite d'une préparation défectueuse, on détermine une distillation fractionnée et l'on sépare les produits gazeux qui se dégagent au commencement et à la fin de l'opération.

On peut ainsi recueillir le gaz qui se produit lorsque le point d'ébullition est constant.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un petit tube cylindrique *c* (*fig.* 1) de verre de 16^{cm^3} fermé à l'extrémité inférieure qui laisse passer, à la partie supérieure, deux tubes, l'un qui plonge dans l'appareil et l'autre qui est soudé à la partie supérieure de l'espace annulaire. Cet appareil, tout en verre, est d'environ 8^{cm^3} à 10^{cm^3}. Lorsque l'on veut condenser une grande quantité de gaz, on augmente un peu le volume.

Pour obtenir un gaz pur par cette nouvelle méthode, on dispose l'appareil producteur de gaz comme pour une préparation ordinaire (*fig.* 1 et 2); puis on le fait suivre de nos deux tubes dessiccateurs à la suite desquels se trouve un robinet à trois voies qui permet d'envoyer le

Fig. 1.



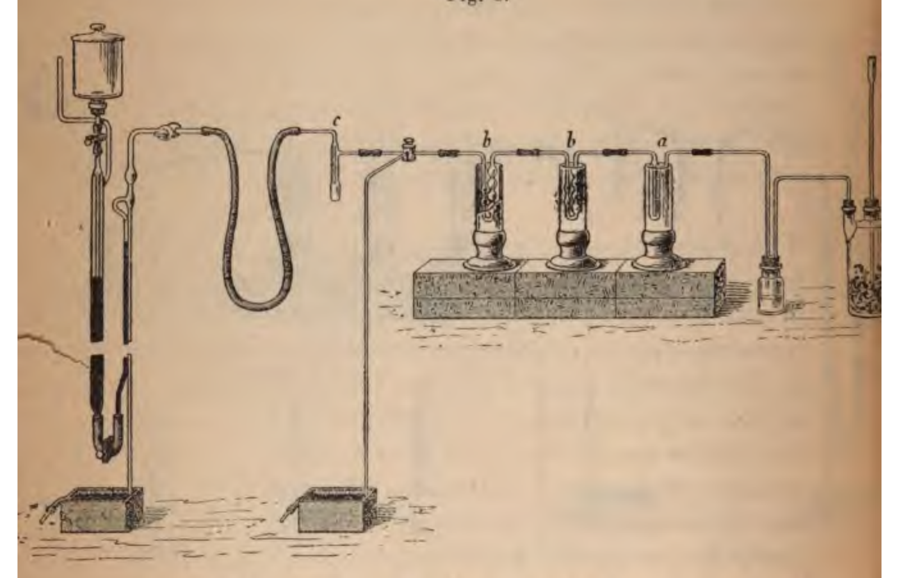
gaz dans le condensateur ou de le faire se dégager sur une cuve à mercure par un tube de 80^{cm} de hauteur. Notre petit condensateur est relié à une trompe à mercure au moyen d'un caoutchouc épais. Dans des expériences délicates, nous remplaçons toujours les joints de caoutchouc par des tubes de verre ou de plomb réunis à frottement doux au moyen de gomme laque.

Lorsque la quantité de gaz solidifié est assez grande, on peut, vu le petit volume du condensateur, supprimer la trompe et laisser l'appareil s'échauffer lentement au contact de l'air atmosphérique. On laisse perdre alors les premiers 500^{cm^3} et bientôt on obtient du gaz pur. Dans

ce cas, le tube de dégagement fait suite au condensateur.

Par contre, s'il s'agit de recherches plus exactes, on devra opérer autrement. Après avoir solidifié le gaz, le vide est fait dans l'appareil, puis on étire et l'on ferme, avec un chalumeau, le tube de verre qui réunit le conden-

Fig. 2.



sateur à la trompe. Dès lors on n'a plus à craindre la petite quantité d'humidité que peut donner le tube de caoutchouc le mieux desséché. Il est bon aussi, au préalable, de chauffer légèrement le tube abducteur de 80^{cm} de hauteur par lequel le gaz doit se dégager sur la cuve à mercure.

Nous indiquerons comme exemples les préparations suivantes :

Anhydride carbonique. — L'anhydride carbonique est produit, comme d'habitude, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre. Il est lavé dans une solution de bicarbonate alcalin, puis purifié au moyen d'une longue

colonne de bicarbonate de sodium. Les deux premiers tubes dessiccateurs sont maintenus à une température de — 70° par un mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide, puis on refroidit le condensateur dans de l'oxygène liquide à — 182°. Tout le gaz carbonique se solidifie dans ce dernier appareil sous la forme d'une croûte épaisse. On tourne alors le robinet à trois voies, de façon à isoler l'appareil producteur de gaz du condensateur.

Au moyen de la trompe, on fait le vide dans le condensateur (résultat obtenu en quelques instants) jusqu'à ce que le mercure monte de 76^{cm} dans le tube abducteur. Lorsque le vide est obtenu, on ferme le robinet de la trompe, on retire le vase de Dewar contenant l'oxygène liquide, et par échauffement l'anhydride carbonique condensé ne tarde pas à prendre l'état gazeux et à se dégager. On le recueille dans des flacons bien secs remplis de mercure sec et, si l'on a soin de rincer les flacons avec le gaz carbonique qui se dégage, puis de les remplir à nouveau de mercure sec et de recueillir enfin un échantillon de gaz, on obtient ainsi de l'anhydride carbonique pur. $47^{cm^3},1$, traités par une solution alcaline, exempte de gaz, ne laissent dans le tube gradué qu'une bulle presque imperceptible plus petite qu'une tête d'épingle.

Le dégagement de gaz carbonique peut être arrêté à volonté en replaçant le condensateur dans l'oxygène liquide.

On sait qu'il est impossible avec un appareil continu de Deville ou de Kipp d'obtenir du gaz carbonique qui ne laisse pas un onglet d'impuretés après l'absorption par la potasse.

Acide iodhydrique. — Ce gaz est préparé par la méthode ordinaire : action de l'iode sur le phosphore en présence de l'eau (*fig.* 1). Nous avons utilisé l'appareil classique de M. Etard. Les deux tubes dessiccateurs *a*

et *b* sont maintenus à — 32° et le tube condensateur *c* à — 60°. On obtient, dans ce dernier appareil, un solide blanc, sur lequel on fait le vide avec facilité. Il fond par une élévation de température d'une trentaine de degrés en un liquide complètement incolore qui prend, peu à peu, sous l'action de la lumière une faible teinte rose. Le gaz qui se dégage par élévation de température est pur, bien qu'il ait été préparé dans un appareil volumineux renfermant un grand excès d'air.

Acide chlorhydrique. — Préparation au moyen de chlorure de sodium fondu et d'acide sulfurique. Les dessiccateurs sont maintenus à — 80°, le condensateur à — 150°. On obtient un solide blanc sur lequel le vide est fait et qui donne ensuite, par réchauffement, un liquide transparent, puis un gaz entièrement absorbable par l'eau bouillie.

Hydrogène phosphoré. — Ce gaz, obtenu par différents procédés, est purifié et desséché dans nos premiers tubes, maintenus à une température de — 80°; puis il est solidifié dans le condensateur, au moyen d'oxygène liquide à — 182°. Après avoir tourné le robinet à trois voies, on fait le vide dans l'appareil; il reste un solide blanc qui fournit un liquide incolore en dessous de — 130°. Il suffit ensuite de laisser l'appareil se réchauffer lentement pour obtenir un gaz qui se dégage sur la cuve à mercure sans attaquer ce métal et qui a perdu toute propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air.

Hydrogène sulfuré. — Ce gaz a été préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure de fer. Les tubes dessiccateurs ont été maintenus à — 70° et le condensateur à — 100°. Pendant toute la durée de la condensation, l'hydrogène a traversé l'appareil et s'est dégagé par la trompe à mercure. On a séparé ensuite le condensateur de l'appareil producteur de gaz et l'on a fait

le vide dans le condensateur. Il est resté, dans cet appareil, un solide blanc, qui, par élévation de température, fournit un liquide incolore, puis un gaz complètement absorbable par une solution alcaline.

Oxyde azotique. — Préparation au moyen du cuivre et de l'acide azotique étendu (*fig.* 2) [1].

Le premier tube dessiccateur cylindrique *a* était maintenu à —60°, le second dessiccateur à boules *b* à —100°; enfin, le condensateur *c* à — 182°. Pendant toute la durée de la préparation, une fois l'expérience mise en marche, et lorsque l'air a été à peu près expulsé, nous avons recueilli du gaz azote qui traversait tout l'appareil sans se condenser. Puis, en étudiant les composés solidifiés dans chacun de nos tubes, nous avons reconnu facilement que le premier tube contenait de la glace provenant de l'humidité entraînée par le gaz, le deuxième une petite quantité de protoxyde d'azote solide, provenant de l'action complexe qu'exerce le cuivre sur l'acide nitrique; enfin, notre condensateur renfermait plusieurs centimètres cubes de bioxyde d'azote solide. Ce dernier a été séparé de l'appareil producteur soumis à l'action du vide et, par fusion, puis par ébullition, il nous a donné du bioxyde d'azote pur.

Cette dernière expérience nous a donc permis, par des procédés purement physiques, de séparer, dans une réaction gazeuse complexe, l'eau, l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique et l'azote.

---

[1] Nous avons choisi ce procédé de préparation parce qu'il fournit un gaz impur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que, par l'action de l'acide nitrique sur une solution bouillante de sulfate ferreux, on obtient de l'oxyde azotique pur.

SUR LES POINTS DE FUSION ET D'ÉBULLITION DES FLUORURES DE PHOSPHORE, DE SILICIUM ET DE BORE;

PAR M. HENRI MOISSAN.

La détermination des points de fusion et d'ébullition des fluorures de phosphore présentait quelques difficultés en raison de leur facile décomposition par l'eau. Dans des essais préliminaires nous avons cherché, tout d'abord, à déterminer ces constantes au moyen d'un thermomètre, mais la nécessité d'opérer sur une petite quantité de matière et dans un espace parfaitement clos rendait douteux l'établissement de l'équilibre de température entre le liquide en expérience et le thermomètre. Dès lors, nous avons préféré exécuter ces déterminations au moyen d'une pince thermo-électrique. Nous avons employé pour ces expériences un couple fer-constantan, fermé sur un galvanomètre de Kaiser et Schmidt permettant d'apprécier 0,5 millivolt, soit environ 2°.

Pour graduer la pince, on a pris la température d'un bain d'éther de pétrole refroidi entre 0° et —185° et placé dans un vase de Dewar pour maintenir sa température constante pendant quelques instants. Nous avons construit ainsi la courbe des variations de la force électromotrice, en portant en abscisses les indications du galvanomètre et en ordonnées celles d'un thermomètre de précision placé dans un bain d'éther de pétrole.

Nous avons donné aux appareils de condensation et de mesure les dispositions suivantes : un robinet à trois voies met en communication l'appareil producteur de gaz, un tube manométrique et un tube de verre cylindrique qui contient la pince et qui est suivi par un petit condensateur analogue à ceux que nous avons décrits pour la pré-

paration des gaz purs [1]. Enfin, une trompe permet de faire le vide dans tout l'appareil.

Lorsque le condensateur renferme le gaz pur et sec solidifié, on laisse ce dernier distiller dans le cylindre de verre qui contient la pince thermo-électrique où se feront les déterminations des points de fusion et d'ébullition.

Le mouvement des gaz dans cet appareil se produit, comme nous l'avons indiqué précédemment, par des distillations obtenues soit avec l'air liquide, soit avec le mélange d'acétone et de neige carbonique.

Trifluorure de phosphore. — Ce gaz, dont nous avons indiqué la préparation en 1884 [2], a été préparé en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre dans un tube de laiton. Pour la dessiccation et la purification de ce gaz trifluorure de phosphore, nous avons employé les tubes à boules décrits à propos de la préparation des gaz purs [1]. Le gaz, en sortant du tube de laiton, passait dans un petit barboteur à eau, puis dans deux tubes à boules maintenus à — 80°.

Après que le trifluorure de phosphore a été solidifié dans le petit condensateur, on a fait le vide dans l'appareil. La trompe a été isolée, puis, en laissant s'échauffer le condensateur et en refroidissant au moyen de l'air liquide le tube qui contenait la pince, on a déterminé la condensation du trifluorure dans ce dernier vase.

Lorsque tout le gaz se trouve condensé dans cet appareil, on laisse le tube se réchauffer, on ferme le circuit du galvanomètre, puis on lit la marche de l'aiguille pendant les périodes de fusion et d'ébullition.

Nous avons trouvé ainsi que le trifluorure de phosphore

---

[1] H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 363 et *Annales*, même tome, p. 74.

[2] H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. IC, 1884, p. 655, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e sér., t. VI, 1885, p. 433.

fondait à — 160° et entrait en ébullition à — 95° sous la pression atmosphérique.

Pentafluorure de phosphore. — Ce composé, dont l'existence a été indiquée par M. Thorpe [1], a été préparé par l'action du fluorure d'arsenic sur le pentachlorure de phosphore. Sa purification qui, autrefois, était très délicate, a été simplifiée par l'emploi de deux tubes à boules refroidis à — 70°.

Nous avons obtenu ainsi un gaz qui, refroidi, se condense en un solide blanc, floconneux, qui fond à — 83° et fournit un liquide incolore n'attaquant pas le verre. Il entre en ébullition à la température de — 75°.

Oxyfluorure de phosphore. — Ce gaz, que nous avons obtenu tout d'abord [2] par la détonation d'un mélange de trifluorure de phosphore et d'oxygène, peut se préparer aussi par l'action de l'acide fluorhydrique anhydre sur l'anhydride phosphorique [3]. Mais, pour l'obtenir en plus grande quantité, nous avons utilisé le procédé décrit par nous [4] en 1890 : action de l'oxychlorure de phosphore sur le fluorure de zinc anhydre.

La réaction se fait dans un appareil en laiton et le gaz est purifié, après refroidissement dans un tube de laiton à — 25° pour condenser les vapeurs d'oxychlorure entraînées, par son passage dans un tube à fluorure de zinc, enfin dans deux tubes à boules refroidis à — 30°. Nous avons obtenu dans le condensateur un solide blanc, d'aspect cristallisé, fondant en un liquide incolore à — 68°.

Ce liquide, qui n'attaque pas le verre, entre en ébullition à la température de — 40°.

En résumé, les points de fusion et d'ébullition des trois fluorures de phosphore sous la pression normale sont les suivants :

---

(1) Thorpe, *Chem. News.*, t. XXXII, 1875, p. 232.

(2) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. LII, 1886, p. 1245.

(3) H. Moissan, *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., t. V, 1891, p. 458.

(4) H. Moissan, *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., t. IV, 1890, p. 260.

	Points de fusion.	Points d'ébullition.
	°	°
PF^3....................	—160	—95
PF^5....................	— 82	—75
PF^3O..................	— 68	—40

Sur les fluorures de bore et de silicium. — Nous avons démontré depuis longtemps que, si l'on fait passer un courant de gaz fluor sur du bore ou du silicium, ces métalloïdes deviennent incandescents et fournissent des composés gazeux qui fument abondamment à l'air et présentent les caractères des fluorures de bore et de silicium.

Nous avons pensé qu'il était utile de déterminer les constantes physiques de ces fluorures et de les comparer à celles que peuvent donner les composés BF^3 et SiF^4.

Fluorure de bore. — Ce gaz a été préparé en chauffant un mélange d'une partie d'anhydride borique fondu et pulvérisé et de deux parties de fluorure de calcium exempt de silice en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré. La réaction était effectuée dans un appareil en platine. Le gaz produit passait ensuite dans deux cylindres de cuivre, remplis de fluorure de sodium, puis dans deux tubes à boules maintenus à — 80°. Enfin le gaz était solidifié dans le tube condensateur déjà décrit (1). Après avoir enlevé les gaz étrangers par l'action du vide, on obtient un solide blanc qui, par élévation de température, nous donne un gaz pur. Nous avons déterminé les points de fusion et d'ébullition de ce composé ainsi purifié au moyen du couple fer-constantan dans les conditions identiques à celle des précédentes déterminations. Nous avons obtenu ainsi, sous la pression atmosphérique :

Point de fusion..............	—127°
Point d'ébullition............	—101°

Ces constantes n'avaient pas encore été déterminées.

Ces deux déterminations ont été vérifiées en préparant le trifluorure de bore par voie synthétique, par union directe du bore et du fluor.

Le fluor réagit sur un excès de bore pur placé dans un tube de fluorine. Tout l'appareil a été rempli, au préalable, d'azote pur et sec. La combinaison se produit avec incandescence et le gaz passe ensuite dans un tube à boules, maintenu à — 80°, dans lequel rien ne se condense. Enfin le gaz est solidifié à — 160° dans le petit condensateur, puis soumis à l'action du vide. Ce fluorure de bore de synthèse fournit un liquide incolore qui bout à — 99° et fond à — 126°. Les différences avec les chiffres précédents sont faibles et de l'ordre des erreurs d'expérience. Nous croyons les deux premiers chiffres préférables, parce qu'ils ont été obtenus avec des quantités plus grandes de matière.

Fluorure de silicium. — Ce composé était préparé par la méthode de Gay-Lussac et Thénard en faisant réagir dans une carafe en verre épais, chauffée au bain de sable, de l'acide sulfurique, sur un mélange à parties égales de sable et de fluorure de calcium.

Dans cette préparation, en même temps que le fluorure de silicium se produit, il se dégage toujours des vapeurs d'acide fluorhydrique, bien que l'on ait eu soin d'employer de la fluorine et du sable en poudre très fine. Pour se débarrasser de ces vapeurs acides, nous avons fait passer le gaz dans un tube de verre, rempli de petits fragments de même substance ou de coton de verre, chauffé sur une grille au rouge sombre. En employant un tube de 40^{cm} de longueur, les dernières traces d'acide fluorhydrique sont détruites. Le gaz arrive alors dans les appareils à boules maintenus à — 60°. Enfin, à la suite, se trouve le petit condensateur entouré d'air liquide et dans lequel tout le fluorure de silicium vient se solidifier.

On sépare ensuite l'appareil producteur de gaz, on fait

le vide dans le condensateur et, par un tube de 1^m de hauteur se rendant sur le mercure, on recueille le gaz tétrafluorure du silicium pur.

Nous avons répété alors les manipulations indiquées précédemment pour les déterminations des constantes des fluorures de phosphore et nous avons constaté qu'à la pression atmosphérique le fluorure de silicium SiF^4 était solide à $-97°$ et qu'il se volatilisait sans passer par l'état liquide.

Précédemment, Olzewski avait indiqué qu'à $-102°$, le fluorure de silicium, à la pression atmosphérique, était solide et que ce corps se volatilisait sans prendre l'état liquide (1).

Le fluorure de silicium solide peut être soit transparent, soit blanc lorsqu'il est traversé par de nombreuses gerçures provenant d'une cristallisation confuse.

Pour étudier ses constantes à une pression supérieure à 760^{mm}, nous avons dû modifier l'appareil précédent. A la suite du petit condensateur, nous avons disposé un tube abducteur qui se rendait dans une éprouvette cylindrique fermée par un bouchon solidement assujetti. Cette éprouvette était à moitié remplie de mercure et un tube de verre vertical qui traversait le bouchon devait servir de manomètre pour mesurer la pression. Après avoir rempli tout l'appareil de fluorure de silicium, si on laisse le corps solide du condensateur reprendre l'état gazeux, on voit bientôt la pression augmenter et, lorsque cette pression atteint 2^{atm}, le fluorure de sodium fond à la température constante de $-77°$. C'est alors un liquide transparent et très mobile.

L'ébullition de ce liquide s'est produite à $-65°$ sous une pression de 181^{cm} de mercure.

En opérant dans l'appareil classique de Cailletet, nous

(1) OLZEWSKI, *Monatshefte für Chemie*, t. V, 1884, p. 127.

avons pu établir que le fluorure de calcium a, comme point critique — 1°,5 et comme pression critique 50^{atm}.

Nous avons repris ces déterminations avec du fluorure de silicium, préparé par l'action du fluor sur le silicium cristallisé. La réaction est produite dans un tube de fluorine en employant le dispositif décrit pour le fluorure de bore.

Ce gaz obtenu par voie synthétique, nous présente comme point de volatilisation du corps solide et comme température critique les mêmes constantes que le fluorure de silicium obtenu par la méthode de Gay-Lussac et Thénard.

L'ensemble de ces expériences établit donc d'une façon certaine l'identité des composés préparés par voie synthétique au moyen du fluor et des métalloïdes avec le trifluorure de bore BF^3 et le tétrafluorure de silicium SiF^4 préparés par réactions chimiques.

SUR L'ISOMORPHISME ET LA LOI DE MITSCHERLISCH;

PAR M. FRED WALLERANT.

Les faits établis un peu au hasard de leurs recherches par les chimistes, les études suivies de M. Wyrouboff et le travail que nous venons de publier sur les azotates alcalins permettent de préciser la notion d'isomorphisme et de modifier les idées des chimistes en ce qu'elles ont de trop absolu. Nous espérons donc pouvoir intéresser quelques personnes en résumant l'état de la question et en montrant que la définition de Mitscherlisch, malgré de justes critiques, doit être conservée pourvu qu'elle soit judicieusement interprétée.

La propriété de l'isomorphisme a joué un rôle impor-

tant dans le développement de la Chimie au siècle dernier : c'est en s'appuyant sur elle que l'on a pu déterminer les équivalents et établir les formules chimiques d'un grand nombre de corps. Comme on le sait, l'analyse est impuissante, à elle seule, à déterminer les équivalents; elle ne nous fournit que des nombres proportionnels, et une convention est nécessaire pour leur attribuer leur véritable valeur. Les chimistes ont convenu de prendre pour les équivalents des valeurs telles que les corps chimiquement analogues aient des formules analogues. Mais l'analogie est une de ces notions indéfinissables que certains esprits ont le don de saisir plus sûrement que d'autres; elle est basée sur la considération d'un ensemble de caractères dont la valeur relative peut donner lieu à des appréciations différentes. Si par exemple personne ne songe à mettre en doute l'analogie complète existant entre les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, les opinions pourront être partagées, quand il s'agira de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique, que certains chimistes avec Dumas considéreront comme analogues, tandis que d'autres se refuseront à tout rapprochement. Il fallait donc, pour pouvoir appliquer le principe de l'analogie à l'établissement des formules et la détermination des équivalents, trouver un criterium de cette analogie, permettant de reconnaître les corps devant avoir la même formule.

Les chimistes ont cru le trouver dans l'isomorphisme, c'est-à-dire dans cette propriété que présentent les cristaux de certains corps d'avoir des angles dièdres sinon égaux du moins très voisins. Quelques observations ont en effet conduit Mitscherlisch à l'énoncé de cette règle : que les cristaux des composés analogues avaient des formes cristallines très voisines, en un mot étaient isomorphes. Autrement dit, après avoir établi l'analogie existant entre certains corps en s'appuyant sur l'ensemble des caractères, Mitscherlisch constata que leurs cristaux étaient isomorphes. De cette constatation sur quelques cas parti-

culiers à la généralisation, il n'y avait qu'un pas; il fut d'autant plus vite franchi que l'application de la règle donnait des résultats inattendus et tout à fait frappants. Tout le monde connaît l'histoire des sesquioxydes : Berzelius avait donné aux acides sulfurique et chromique respectivement les formules SO^3 et CrO^6; mais, ayant reconnu l'isomorphisme des sulfates et des chromates, il fut amené à modifier la formule de l'acide chromique, formule qui devint CrO^3; par suite celle de l'oxyde de chrome dut s'écrire Cr^2O^3, et, comme les aluns de chrome, de fer et d'alumine sont isomorphes, toujours d'après la même règle, on fut conduit à donner à ces derniers oxydes les formules Fe^2O^3 et Al^2O^3.

Il semblait donc que le doute ne fût plus possible : on se trouvait en possession d'un criterium de l'analogie, réglant l'établissement des formules. Et cependant, on aurait dû réfléchir que cette règle revenait à remplacer, dans la reconnaissance de l'analogie, l'ensemble des caractères par un seul, que l'on considérait comme essentiel, c'est-à-dire comme entraînant tous les autres avec lui. Or, dans la nature, il n'existe pas de ces caractères essentiels, et toute classification ou rapprochement basé sur un seul caractère est forcément artificiel. On devait le reconnaître en Chimie, le jour où, en se basant sur l'isomorphisme, on était amené à rapprocher des corps qui, par l'ensemble de leurs propriétés, étaient nettement différents, le jour, par exemple, où l'on était amené à rapprocher un acide d'un sel.

Nous voulons montrer que, si la considération de l'isomorphisme a rendu de très grands services à la Chimie, on ne doit cependant la faire intervenir que très prudemment, après une discussion approfondie des caractères et des faits. Pour atteindre ce but, nous allons traiter la question de l'isomorphisme sous ses différents aspects, en dehors de toute considération chimique.

A cette question de l'isomorphisme se trouve intime-

ment liée celle des mélanges cristallisés, auxquels on donne le nom de *mélanges isomorphes*, et au point de vue historique on pourrait croire que la première question a le pas sur la seconde. Il n'en est rien cependant : c'est à Romé de l'Isle ([1]) que l'on doit d'avoir constaté pour la première fois, en 1772, que les sulfates de cuivre et de fer pouvaient se mélanger pour cristalliser. Leblanc et Vauquelin ([2]) reprirent ce travail en 1797 et en étendirent les résultats à différents corps : ils montrèrent que dans les aluns on pouvait remplacer le fer par l'aluminium et la potasse par l'ammoniaque. Mais c'est Beudant ([3]) qui fit la première étude d'ensemble sur cette propriété. Il étudia les mélanges de sulfate de fer monoclinique et de sulfate de zinc orthorhombique; il constata que le mélange avait tantôt la forme du premier, tantôt la forme du second et il détermina la teneur maximum de sulfate de fer que devait contenir le mélange pour présenter la forme du sulfate de zinc. Ainsi dès cette époque, c'est-à-dire dès 1817, fut reconnue l'existence de deux sortes de mélanges cristallisés encore distingués aujourd'hui. D'autre part il obtint des mélanges cristallisés plus complexes, renfermant des sulfates de cuivre, de fer, de zinc, de magnésium et de nickel.

C'est alors et alors seulement que Mitscherlisch ([4]) intervint dans la question : étudiant les phosphates et les arséniates de potassium et d'ammonium, il constata ou plutôt crut constater que ces corps, qui chimiquement sont analogues, avaient des formes cristallines identiques. Ayant étendu ces résultats aux carbonates et aux sulfates, il fut amené à formuler la définition d'une nouvelle propriété, qu'il désigna sous le nom d'*isomorphisme :* des

---

([1]) Romé de l'Isle, *Essai de Cristallographie.*

([2]) Leblanc, *De la Cristallotechnie* (*Bull. Soc. philomat.*); Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1797.

([3]) Beudant, *Ann. des Mines*, 1797.

([4]) Mitscherlisch, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1820 et 1821.

corps sont isomorphes quand, ayant des compositions chimiques analogues, ils ont mêmes formes cristallines et sont susceptibles de se mélanger en proportions variables pour cristalliser.

La définition de Mitscherlisch comprenait donc trois conditions, mais, à vrai dire, il attribuait plus d'importance aux deux premières qu'à la dernière. Quoi qu'il en soit, cette définition a suscité de nombreuses discussions, qui pourront se renouveler tant que l'on n'en comprendra pas la véritable portée. Une bonne définition doit reposer sur une propriété nécessaire et suffisante, c'est-à-dire permettant de caractériser un groupe de corps à l'exclusion des autres; si la définition est fertile, l'observation et l'expérimentation permettront d'établir que les corps ainsi isolés jouissent en totalité ou en partie de certaines autres propriétés.

Or la définition de Mitscherlisch s'appuie non pas sur une propriété mais sur trois, et, comme il était facile de le prévoir, il arrive souvent que des corps possèdent deux seulement de ces propriétés; on est alors en droit de se demander si ces corps sont isomorphes, et dans la pratique la question devient une affaire d'appréciation personnelle. Les chimistes attribuent une importance prépondérante à l'analogie chimique, tandis que les cristallographes ont une tendance à l'accorder à l'identité des formes cristallines, pendant que d'autres cherchent dans la faculté de se mélanger pour cristalliser la caractéristique de l'isomorphisme. Nous allons montrer qu'aucune de ces propriétés ne peut constituer une bonne définition de l'isomorphisme et que d'ailleurs toute définition ne peut être qu'artificielle et défectueuse (1).

Nous avons déjà vu les difficultés que soulevait l'ana-

---

(1) La définition de l'isomorphisme a fait l'objet d'une discussion approfondie de la part de MM. Mallard et Wyrouboff, *Bull. Soc. Min.*, t. IX; Retgers, *Ann. de l'École Polytechnique de Delft*, t. V.

logie de composition chimique en ce sens que cette analogie repose sur un ensemble de caractères, de propriétés et qu'il est par suite impossible de la définir elle-même. D'ailleurs des corps dont les compositions chimiques ne peuvent être considérées comme analogues sont susceptibles de se mélanger pour cristalliser : telles sont, par exemple, la galène et l'argyrite, toutes les deux cubiques, dont les compositions sont représentées par les formules PbS, Ag^2S, et dont l'analogie est difficile à admettre.

On peut faire la même remarque pour l'albite et l'anorthite, dont les compositions sont respectivement exprimées par les formules $Na^2Al^2Si^6O^{16}$, $Ca^2Al^4Si^4O^{16}$. On ne peut donc les considérer comme analogues au point de vue chimique, et cependant les deux espèces cristallisent dans le système triclinique avec des formes cristallines très voisines, et, comme l'a montré Tschermak, elles peuvent se mélanger en toutes proportions pour cristalliser, et donner naissance aux autres feldspaths. Un autre exemple à citer est celui qu'a étudié M. Wyrouboff : ce savant a constaté ([1]) que l'acide silicotungstique à 24 équivalents d'eau et de silicotungstate de lithine, également à 24 équivalents, sont tous les deux rhomboédriques et se présentent en rhomboèdres basés, très voisins de l'octaèdre régulier, et peuvent en outre se mélanger en toutes proportions pour cristalliser. M. Copaux a retrouvé les mêmes propriétés dans l'acide silicomolybdique et dans le silicomolybdate de baryte.

D'après M. Wyrouboff ([2]), le sulfate anhydre de soude et le chromate de soude à deux équivalents d'eau, qui appartiennent au système orthorhombique, non seulement présentent des formes cristallines voisines, mais encore se mélangent en proportions variables pour cristalliser.

Enfin M. Klein ([3]) a montré que l'acide silicotungstique,

([1]) WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, Vol. XIX ; COPAUX, Thèse de doctorat.
([2]) WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, Vol. II.
([3]) KLEIN, *Ibid.*, Vol. V.

l'acide borotungstique et le borotungstate de soude, ayant pour formules :

$$9WO^3,\ B^2O^3,\ 2H^2O + 22aq,$$
$$9WO^3,\ B^2O^3,\ Na^2O,\ H^2O + 23aq,$$
$$12WO^3,\ SiO^2,\ 4H^2O + 29aq,$$

étaient isomorphes, c'est-à-dire qu'ils se présentaient en cristaux quadratiques, voisins de cristaux cubiques, qu'en outre ils pouvaient se mélanger en proportions variables pour cristalliser, ou que tout au moins un cristal de l'un d'eux pouvait déterminer la cristallisation d'une solution sursaturée de l'un des autres.

Ces exemples, que l'on pourrait multiplier, suffisent à montrer que l'analogie chimique n'est pas nécessaire pour entraîner l'existence des autres propriétés.

Etudions l'influence de la seconde condition, qui paraît avoir été considérée comme essentielle par Mitscherlisch, puisqu'il en a tiré le nom de la nouvelle propriété. Mitscherlisch avait cru reconnaître que, dans les corps qu'il considérait comme isomorphes, les formes cristallines étaient identiques, et cependant Wollaston (1) avait déjà montré en 1802 et 1812 que pour certains de ces corps les formes cristallines étaient simplement voisines ; que, par exemple, l'angle des carbonates rhomboédriques variait de 105° à 107°. Cette propriété perdait donc de sa précision, puisque l'on devait se demander dans quelles limites les angles pouvaient varier, sans que pour cela les corps cessassent d'être isomorphes. En particulier la question de symétrie se trouvait soulevée : deux corps appartenant à des systèmes cristallins différents pouvaient-ils être considérés comme isomorphes? A cette dernière question on a répondu par la négative, mais sans avoir aucune raison sérieuse pour appuyer cette façon de voir et les observations viennent aujourd'hui l'infirmer.

---

(1) Wollaston, *Philos. Trans. R. S.*, 1802, 1812.

Mais le fait le plus important à signaler consiste en ce que des corps, n'ayant aucun rapport, à quelque point de vue que l'on se place, présentent des formes cristallines très voisines; tels sont, par exemple, la calcite, carbonate de chaux, et la pyrargyrite, sulfo-antimoniure d'argent, qui, tous les deux rhomboédriques, présentent non seulement les mêmes angles, mais encore les mêmes macles. On peut encore citer le borax, borate de soude hydraté, et les pyroxènes monocliniques, silicates de chaux et de magnésie : les différences d'angles sont certainement moins grandes entre le borax et certaines espèces de pyroxènes qu'entre d'autres espèces de pyroxènes.

Enfin, on pourrait citer les corps cubiques qui sont isomorphes dans le sens le plus absolu du mot, et dont cependant beaucoup n'ont aucun rapport.

Ces seuls exemples suffisent pour montrer que la considération des formes cristallines est insuffisante pour décider s'il existe des liens étroits entre les corps.

Mais théoriquement, tout au moins, on a levé l'objection faite à la définition cristallographique de l'isomorphisme, et cela de la façon suivante : on sait que l'on considère les corps cristallisés comme constitués par des groupes de molécules, tous identiques entre eux, parallèlement orientés, auxquels on donne le nom de *particules complexes,* et répartis dans l'espace, lorsque le corps cristallisé est solide, de façon que leurs centres de gravité coïncident avec les centres de parallélépipèdes juxtaposés. Ces parallélépipèdes égaux et juxtaposés peuvent être considérés comme découpés dans l'espace par trois systèmes de plans, les plans de chaque système étant parallèles et équidistants; un tel ensemble de trois systèmes de plans porte le nom de *système réticulaire* ou plus simplement, mais improprement, de *réseau :* le parallélépipède s'appelle la *maille* du réseau, et n'est

autre que la forme primitive du corps cristallisé, tel qu'on l'entend dans la théorie de Haüy.

Or, connaissant les formes cristallines d'un corps cristallisé, il n'est pas possible d'en déduire tous les éléments de la forme primitive; c'est-à-dire la valeur des angles dièdres et les longueurs des arêtes. On en déduit bien les angles dièdres, d'autant plus que généralement on peut les mesurer sur le cristal et l'on n'est pas forcé de les calculer, mais il n'en est pas de même de la longueur des arêtes : des angles des formes cristallines, non seulement nous ne pouvons déduire la longueur des arêtes, mais nous ne pouvons même pas en tirer des nombres proportionnels à ces arêtes. Nous sommes simplement à même de calculer les longueurs des arêtes multipliées par des rapports de nombres entiers, ces rapports variant d'une arête à l'autre. Il en résulte que deux cristaux dont les formes cristallines ont les mêmes angles, peuvent avoir des formes primitives très différentes. Prenons un exemple simple pour bien faire comprendre ce point : les cristaux cubiques ont tous pour forme primitive un cube et tous ces cubes ont mêmes angles dièdres, mais les arêtes de ces cubes peuvent être très différentes en ce qui concerne leur longueur. M. Muthmann (1), il est vrai, a proposé une méthode permettant de calculer des longueurs proportionnelles aux arêtes, en se basant sur la considération des volumes moléculaires; mais cette méthode suppose que l'on connaisse les rapports *exacts* de deux des arêtes à la troisième.

Ceci posé, les cristallographes ont proposé de modifier la définition de façon à ne considérer comme isomorphes que les corps dont non seulement les formes cristallines sont très voisines mais dont les formes primitives sont sensiblement égales : il faut donc que les formes primitives aient à peu près les mêmes angles dièdres et que les lon-

(1) MUTHMANN, *Zeitsch. f. Kryst.*, Vol. XXII.

gueurs des arêtes soient sensiblement égales. Dans les corps, tels que les pyroxènes et le borax, dit-on, les formes primitives ne sont pas égales, les arêtes sont simplement proportionnelles; ces corps ne sont donc pas isomorphes.

Mais cette définition de l'isomorphisme a le grave défaut de n'avoir qu'une portée théorique, puisqu'il nous est impossible de déterminer si les arêtes sont égales ou proportionnelles. D'autre part, il ne faut pas oublier qu'aujourd'hui il faut tenir compte des cristaux liquides, chez lesquels il n'y a pas de formes cristallines, pas de forme primitive et qui cependant peuvent satisfaire aux deux autres conditions de l'isomorphisme.

En se plaçant à un tout autre point de vue, il est facile de montrer que la considération des formes cristallines ne peut toujours mettre en évidence les rapports de parenté existant entre deux corps. On sait aujourd'hui que la structure de la plupart des corps cristallisés est sous la dépendance des conditions de température et de pression; que, si celles-ci viennent à changer, il en résulte souvent un changement de structure et, par suite, un changement de forme primitive et de toutes les propriétés physiques; ces changements se produisent d'ailleurs à une température fixe sous une pression déterminée; autrement dit la plupart des corps sont polymorphes. Or les modifications de la structure ne se produisent naturellement pas dans les différents corps à la même température, sous la même pression; si, dans certaines conditions de température et de pression, deux corps ont des formes cristallines très voisines, il en pourra être tout autrement à une autre température. Considérons, par exemple, les azotates de potassium et de rubidium : à température élevée, ils sont tous les deux rhomboédriques, la forme primitive étant un rhomboèdre voisin de 107°6′; ils sont négatifs et très biréfringents, en un mot ils présentent des formes cristallines très voisines de celles de la calcite et de l'azotate de soude; en outre, ils se mélangent en toutes proportions

pour cristalliser : ils sont donc isomorphes ([1]). Au contraire, à la température ordinaire, l'azotate de rubidium devient rhomboédrique; mais, la forme primitive étant un rhomboèdre ne différant que fort peu d'un cube, les cristaux sont peu biréfrigents et positifs, tandis que l'azotate de potassium devient quasi-ternaire, fortement biréfringent et négatif; ils ne sont plus isomorphes. Comme on le voit les conditions exigées pour l'isomorphisme ne sont remplies que pour certaines températures et certaines pressions.

A ce sujet, il n'est pas inutile d'appeler l'attention sur un point qu'on laisse trop facilement de côté, quand on compare les angles des formes cristallines de deux espèces de cristaux. Il peut parfaitement se faire que les angles soient sensiblement égaux et que cependant les deux corps ne soient pas isomorphes, par ce seul fait que les faces, faisant les mêmes angles, n'ont pas la même valeur physique dans les deux espèces de cristaux. Considérons, par exemple, la modification rhomboédrique de l'azotate de potassium et la modification rhomboédrique positive de l'azotate de rubidium : le paramètre de l'axe vertical du premier est sensiblement les deux tiers du paramètre de l'axe vertical du second : il en résulte que les angles des faces dans les deux catégories de cristaux seront, à peu de chose près, égaux, mais les faces faisant des angles égaux n'auront pas les mêmes caractéristiques ni la même signification physique dans les deux sels ([2]).

Un autre exemple à signaler est celui de l'azotate de thallium et de l'azotate de potassium ([3]) : les chimistes, les considérant *a priori* comme isomorphes, leur ont attribué des paramètres très voisins, ce qui est généralement facile, en modifiant les caractéristiques des faces. Or, comme

---

([1]) WALLERANT, *Bull. Soc. Min.*, t. XXVIII.
([2]) WALLERANT, *loc. cit.*
([3]) WALLERANT, *Bull. Soc. Min.*, t. XXVIII.

l'angle des faces (110) et (1$\bar{1}$0) est de 118° environ dans l'azotate de potassium et de 125° à peu près dans l'azotate de thallium, on en concluait que l'angle des faces correspondantes pouvait varier de 7° dans les cristaux isomorphes. En réalité, les deux azotates ne sont nullement isomorphes : l'axe vertical de l'azotate de potassium est un axe quasi-ternaire, comme l'indique la présence de macles dans lesquelles les cristaux sont orientés sensiblement à 120°, tandis que dans l'azotate de thallium l'axe vertical est un quasi-quaternaire : si, en effet, on comprime une lame de cet azotate taillée perpendiculairement à cet axe, on y fait naître facilement quatre systèmes de macles, sensiblement orientées à 90° les unes des autres. En un mot, avant de déclarer que deux corps sont isomorphes, c'est-à-dire que leurs formes cristallines et en particulier leurs formes primitives sont très voisines, il faut discuter très sérieusement la question et faire appel à toutes les propriétés physiques des cristaux.

Passons maintenant à la troisième condition, consistant dans la propriété de se mélanger en proportions variables pour cristalliser. Comme le fait remarquer Mallard, cette propriété suppose que les deux corps sont susceptibles de se vaporiser ensemble, ou de fondre ensemble par fusion ignée, ou de se dissoudre simultanément de façon à pouvoir se mélanger moléculairement : or cette propriété n'a que des rapports lointains et très indirects avec la quasi-identité des formes cristallines. En outre, il est des corps qui présentent la plus grande analogie dans leur composition chimique, leurs caractères cristallographiques, et qui cependant ne peuvent donner naissance à des mélanges isomorphes, par suite de ce fait que, mis en présence, ils éprouvent une double décomposition.

En second lieu, il arrive fréquemment que deux corps n'ayant aucun rapport au point de vue cristallographique, dont les formes primitives sont nettement différentes,

tout au moins dans les conditions de température et de pression ordinaires, peuvent se mélanger en proportions variables pour cristalliser; tels sont le sulfate de fer monoclinique et le sulfate de zinc orthorhombique. Ce cas peut être, il est vrai, rationnellement ramené à celui des formes primitives voisines. Les deux sulfates, en se mélangeant, donnent en effet naissance à deux séries absolument distinctes de cristaux mixtes : les uns sont orthorhombiques, les autres monocliniques, sans qu'il y ait convergence des cristaux de l'une des séries vers les cristaux de l'autre. Or si, comme l'a montré Lecoq de Boisbaudran, on ensemence une solution sursaturée de sulfate de fer avec un cristal de sulfate de zinc, on obtient le premier sulfate en cristaux orthorhombiques, isomorphes des cristaux de sulfate de zinc. Il est donc tout naturel d'admettre que ce sont les deux modifications orthorhombiques qui, en se mélangeant, ont donné naissance aux cristaux mixtes isomorphes. Par le même procédé, on obtient la modification monoclinique du sulfate de zinc, isomorphe du sulfate de fer. On est donc amené à dire que les deux sulfates sont isodimorphes, isopolymorphes, c'est-à-dire qu'ils sont dimorphes, les modifications de l'un étant respectivement isomorphes des modifications de l'autre. A côté de ce cas, dans lequel les modifications instables nous sont connues, il en est d'autres pour lesquels les secondes modifications n'ont jamais été obtenues; on leur applique cependant l'explication précédente, et cela avec justes raisons; mais il n'en est pas moins vrai que, dans les cristaux connus, les formes cristallines sont tout à fait différentes et que, par conséquent, les deux corps, d'après la définition de Mitscherlisch, ne sont pas isomorphes.

On voit donc que la possibilité de donner naissance à des mélanges isomorphes ne saurait servir de base à une définition de l'isomorphisme, puisque des corps ayant les

plus grandes analogies ne possèdent pas cette propriété, tandis qu'on la retrouve dans les corps dont les formes primitives sont nettement différentes.

Mais, à vrai dire, dans la pratique, c'est presque toujours à cette propriété que l'on s'adresse pour décider de l'isomorphisme. Aussi ne sera-t-il pas inutile d'exposer rapidement les principales particularités que peuvent présenter ces mélanges; les derniers travaux publiés sur la question et en particulier mes recherches sur les azotates alcalins mettent bien en évidence la complexité des cas susceptibles de se présenter.

Pour obtenir des mélanges cristallisés, il faut tout d'abord mélanger moléculairement les deux corps, et pour cela il y a trois procédés. On peut les vaporiser ensemble, ou bien les dissoudre dans un même liquide, ou bien les fondre ensemble. La première méthode n'a été employée que tout à fait exceptionnellement et ne saurait nous arrêter. C'est le plus souvent la seconde méthode qui est utilisée et elle soulève une question importante : quels rapports y a-t-il entre la composition des cristaux mixtes et celle de la solution qui leur a donné naissance?

Bakhuis-Roozeboom a étudié la question au point de vue théorique [1]; il a distingué trois cas, qui ont été retrouvés pratiquement par Muthmann, Kuntze [2], Fock [3], Stortenbecker, etc. Tous ces auteurs ont résumé leurs résultats au moyen d'une courbe obtenue en portant sur l'axe des x le tant pour cent, en molécules de l'un des corps, contenu dans les cristaux, et sur l'axe des y le tant pour cent du même corps contenu dans la dissolution correspondante, c'est-à-dire la somme des poids des corps dissous étant considérée comme égale à 100

(1) *Zeits. f. phys. Chemie*, Vol. VIII.
(2) *Zeits. f. Kryst.*, Vol. XXIII.
(3) *Zeits. f. Kryst.*, Vol. XXVIII.

Pour les mélanges de phosphate et d'arséniate monopotassique, en prenant pour variable le tant pour cent d'arséniate, on obtient une courbe qui s'étend d'une façon continue depuis le point o jusqu'au point 100, en restant toujours au-dessus de la bissectrice des axes de coordonnées. Or il est bien évident que, si les cristanx et la dissolution contenaient la même quantité d'arséniate, la courbe coïnciderait avec cette droite ; comme elle est au-dessus, il en résulte que les cristaux renferment une quantité d'arséniate inférieure à celle des dissolutions correspondantes. Si donc les cristaux s'accroissent d'une façon notable, leur composition variera du centre à la périphérie : ils s'enrichiront en arséniate.

Dans les mélanges de perchlorate et de permanganate de potasse, en prenant pour variable le tant pour cent de permanganate, on obtient une courbe qui monte très rapidement, puis devient horizontale et coupe la bissectrice des axes de coordonnées pour une proportion de 88 pour 100 de permanganate, et passe au-dessous de cette bissectrice. Donc les premiers cristaux renferment une quantité de permanganate notablement inférieure à celle de la solution ; la composition des deux phases est la même quand la proportion de permanganate est de 88 pour 100, puis les cristaux renferment plus de permanganate que la solution.

Dans le troisième cas, les sels ne cristallisent ensemble qu'entre certaines limites, il y a une lacune au milieu des cristaux mixtes. Tel est le cas des mélanges du chlorure de potassium et du chlorure d'ammonium. La courbe représentative obtenue en prenant pour variable le chlorure d'ammonium se compose de deux parties. Tant que la proportion de chlorure d'ammonium reste inférieure à 73 pour 100 dans la solution, la quantité de ce sel augmente d'une façon continue tout en restant notablement inférieure à celle de la solution, de sorte que la courbe monte rapidement au-dessus de la bissectrice des axes

de coordonnées. Puis, quand la proportion de chlorure d'ammonium dépasse 73 pour 100, la quantité de ce sel contenue dans les cristaux saute brusquement à 97 pour 100 et augmente ensuite progressivement en restant supérieure à celle de la solution.

Tels sont les trois cas dont Bakhuis-Roozeboom fut amené à reconnaître l'existence par des considérations d'ordre théorique; mais, comme on le voit, il ne considère que les mélanges isomorphes et non les mélanges isodimorphes qui donneraient naissance à des cas beaucoup plus compliqués, que nous ne décrirons pas maintenant, car nous allons les retrouver dans la seconde méthode; les cas précédents suffisent à montrer que les rapports de composition entre les cristaux mixtes et la solution sont beaucoup plus compliqués qu'on ne le pense habituellement.

En se basant sur la considération de la fonction ζ de Gibbs, M. Bakhuis-Roozeboom (1) a recherché les différents cas qui peuvent se présenter quand on fait fondre ensemble des substances susceptibles de se mélanger pour cristalliser par refroidissement. Mais, par suite de notre ignorance complète sur la fonction ζ, cette théorie laisse échapper plusieurs cas dont l'existence nous est révélée par l'étude des azotates alcalins. Nous passerons donc de suite à l'examen de ces derniers.

Les azotates alcalins, azotate d'ammonium, azotate de potassium, azotate de rubidium, azotate de cæsium et azotate de thallium, ont été considérés jusqu'ici comme isomorphes à la suite de Rammelsberg, qui, admettant cet isomorphisme, *a priori,* comme une conséquence de loi de Mitscherlisch, a multiplié les paramètres par des nombres entiers convenablement choisis de façon qu'ils soient sensiblement égaux. Or, du travail que nous venons de publier (2), il résulte que, à la température ordinaire,

(1) *Zeits. f. phys. Chemie,* Vol. XXX.
(2) WALLERANT, *Bull. de la Soc. de Minér.,* Vol. XXVIII.

les azotates de rubidium et de cæsium sont seuls isomorphes, les autres sont isopolymorphes; mais, comme ils sont tous polymorphes, il en résulte que, pour deux quelconques d'entre eux, on peut trouver une température pour laquelle ils sont réellement isomorphes. Voici, en effet, quelles sont les formes primitives des azotates aux différentes températures :

Pour l'azotate d'ammonium, la forme primitive est quadratique positive au-dessous de —16°, orthorhombique quasi-quadratique négative de —16° à 32°, monoclinique positive de 32° à 82°, quadratique positive de 82° à 125° et cubique au delà de 125°.

Pour l'azotate de potassium, elle est orthorhombique négative quasi-ternaire au-dessous de 126° et rhomboédrique négative au-dessus.

Pour l'azotate de rubidium, elle est rhomboédrique positive au-dessous de 161°, cubique de 161° à 219° et rhomboédrique négative au delà de 219°.

Pour l'azotate de cæsium, elle est rhomboédrique positive au-dessous de 145° et cubique au-dessus.

Pour l'azotate de thallium, elle est orthorhombique quasi-quadratique négative au-dessous de 80°, rhomboédrique positive de 80° à 125° et cubique au-dessus de 125°.

Il ne faut pas faire de rapprochement entre les formes rhomboédriques positives et les négatives; on ne peut les considérer comme isomorphes, car les premières sont quasi-cubiques comme l'indique leur faible biréfringence, tandis que les négatives par leurs angles et par leur forte biréfringence se rapprochent tout à fait de la calcite et de l'azotate de soude.

Ces azotates peuvent se mélanger pour cristalliser et les cristaux mixtes sont eux-mêmes polymorphes, leur forme primitive variant avec la température. Aussi ces azotates nous permettent-ils d'obtenir tous les types de séries de cristaux mixtes, comme on va s'en rendre compte par l'étude des mélanges de trois azotates pris deux à deux.

Considérons les mélanges des sels de cæsium et de thallium; ils se mélangent en toutes proportions pour cristalliser et, au-dessus de 145°, les cristaux mixtes sont cubiques pour toutes les proportions; la température baissant, ces cristaux cubiques se transforment en cristaux rhomboédriques positifs, mais la température de transformation varie avec la proportion de chacun des sels : de 145° pour le sel de cæsium pur, elle tombe à 105° pour les cristaux renfermant quantité égale de chacun des deux corps, puis remonte à 125° pour le sel de thallium. A leur tour, les cristaux rhomboédriques, s'ils renferment une proportion du sel de thallium supérieure à 85 pour 100, se transforment, quand la température baisse, en cristaux orthorhombiques, isomorphes du sel de thallium pur.

D'après ce qui vient d'être dit, si l'on fait cristalliser les deux corps à une température fixe, en toutes proportions, on obtiendra une série de cristaux mixtes, qui variera avec la température : c'est ainsi qu'au-dessus de 145°, on aura une série continue de cristaux cubiques, entre 80° et 105° une série de cristaux rhomboédriques, et au-dessous de 80° les corps ne seront plus isomorphes mais isodimorphes et leurs mélanges constitueront deux séries de cristaux mixtes, l'une orthorhombique et l'autre rhomboédrique.

Considérons maintenant les mélanges d'azotate d'ammonium et d'azotate de thallium. Au-dessus de 125°, ils se mélangent en toutes proportions pour cristalliser en cristaux cubiques, qui, par refroidissement, se transforment, mais de façons très différentes suivant la proportion des deux corps. Si la quantité de $AmAzO^3$ est inférieure à 32 pour 100 en poids, les cristaux cubiques donnent naissance à des cristaux rhomboédriques positifs, qui à leur tour se transforment en cristaux orthorhombiques, isomorphes des cristaux du sel de thallium. Entre 32 et 58 pour 100 de $AmAzO^3$, il y a une lacune

au-dessous de 104°, et les cristaux cubiques se décomposent en deux sortes de cristaux, les uns rhomboédriques, contenant 32 pour 100, et les autres quadratiques, renfermant 58 pour 100 de $AmAzO^3$; la proportion des deux espèces de cristaux varie avec la quantité de $AmAzO^3$, de sorte que, pour 58 pour 100, il ne reste que des cristaux quadratiques. Ceux-ci sont isomorphes de la modification quadratique de l'azotate d'ammonium pur, stable entre 32° et 125°, mais dans les mélanges ils sont stables à toutes les températures, tant que la proportion de $AmAzO^3$ n'atteint pas 85 pour 100; pour les quantités supérieures, ils se transforment successivement en cristaux monocliniques, puis orthorhombiques, comme l'azotate d'ammonium. On voit donc que ces deux azotates, isomorphes à haute température, ne sont plus qu'isopolymorphes au-dessous de 104° : les cristaux mixtes se répartissent en trois séries de cristaux : la première, isomorphe du $TlAzO^3$, est séparée par une lacune de la série quadratique, dont les cristaux sont constitués par le mélange de deux modifications quadratiques dont aucune n'est stable à la température ordinaire; puis, en continuité de composition avec la série précédente, vient une série de cristaux isomorphes de l'une des modifications de $AmAzO^3$.

Je pourrais multiplier les exemples, mais les deux cas que je viens de décrire suffisent pour établir les différents types de séries de mélanges cristallisés, et l'on trouvera une étude complète de la question dans le *Bulletin de la Société de Minéralogie,* Volume XXVIII.

Mais, à propos de ces mélanges, il est une cause d'erreurs, qu'il faut éviter, résultant de la formation de mélanges plus stables que les autres et qu'il est impossible de distinguer des combinaisons, qui autrement dit établissent un véritable passage entre la combinaison et le mélange.

Ce fait important a été établi de la façon suivante : dans une série de véritables mélanges, les propriétés physiques

varient d'une façon continue avec la composition. Or en étudiant la tension de dissociation et la température de décomposition sous pression constante des mélanges cristallisés de sulfate de zinc et de sulfate de magnésie, qui sont hydratés, M. Hollmann ([1]) a constaté une discontinuité très nette dans les deux cas, pour les cristaux renfermant les uns un équivalent de chacun des corps et les autres deux équivalents de sulfate de magnésium pour un équivalent de sulfate de zinc. Il est arrivé à des résultats de même nature pour les mélanges d'aluns. Or la concordance des discontinuités dans la variation des deux quantités physiques, tension de dissociation et température de décomposition, ne paraît laisser aucun doute sur la nature de ces associations, qui doivent être considérées comme des combinaisons et non des mélanges. On comprend que la formation de ces composés, lors de la cristallisation, peut troubler les conclusions que l'on aura à tirer de l'analyse chimique des cristaux obtenus.

Tout d'abord, les deux corps peuvent avoir des formes cristallines voisines, et donnaient naissance à une série ininterrompue de mélanges également isomorphes avec les deux corps. Les formes cristallines et, en général, toutes les propriétés physiques varient d'une façon continue depuis l'un des corps jusqu'à l'autre; c'est le cas des sulfates de zinc et de magnésie étudiés avec tant de soin par M. Dufet ([2]). Dans ce cas, il faut bien admettre que les particules complexes des deux corps renferment le même nombre de molécules et qu'elles sont réparties à peu près de même, puisque, par la substitution progressive des molécules de l'un des corps à celles de l'autre, on passe de l'un des édifices cristallins à l'autre.

Dans un second cas, les deux corps sont encore isomorphes, dans le sens strict du mot, mais la série des

---

([1]) Hollmann, *Zeitsch. f. phys. Chemie*, Vol. XXXVII,
([2]) *Bull. Soc. de Min.*, Vol. XII,

mélanges, qui sont encore isomorphes avec les deux corps, présente une lacune; c'est-à-dire que, si l'on fait cristalliser une dissolution comprenant les deux corps dans des proportions comprises entre certaines limites, il ne se produit que des agrégats granuleux et non des cristaux. Comme exemple on peut citer les phosphates de potasse et d'ammoniaque d'après Retgers : quand la proportion de l'un des corps est supérieure à 25 pour 100, il ne se forme plus de cristaux discernables. Les limites de la lacune doivent varier avec les conditions de température et de pression, et il est fort probable que sous certaines conditions cette lacune disparaît complètement, mais il faut reconnaître que jusqu'ici on ne peut citer aucun exemple de disparition de cette nature. En outre, la lacune peut parfaitement résulter des conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée; et ses limites diffèrent suivant que la cristallisation a lieu par fusion ignée ou par dissolution. Dans ce cas comme dans le précédent, en général, les propriétés physiques varieront d'une façon continue avec la composition et, si celle-ci est prise pour abscisse et la constante physique pour ordonnée, on obtiendra deux fragments d'une même courbe, deux segments d'une même droite par exemple.

Dans un troisième cas la lacune précédente sera occupée par des cristaux ayant une forme primitive différente. Tel est le cas des azotates de cæsium et de thallium. Si on les fait cristalliser entre 105° et 125°, on obtient deux séries de cristaux rhomboédriques quasi-cubiques, séparées par une lacune, qu'occupent des cristaux cubiques. A mesure que la température se rapproche de 105°, les deux limites de la lacune se rapprochent et entre 105° et 80° on n'a qu'une seule série continue de cristaux rhomboédriques. Comme il a été expliqué précédemment, ces particularités résultent du polymorphisme des cristaux mixtes, qui sont cubiques à haute température et deviennent rhomboédriques par refroidissement. Mais la température de

transformation varie avec la composition des cristaux et présente une valeur minimum de 105°. Comme précédemment, les variations des constantes physiques des cristaux rhomboédriques seront représentées par deux fragments de courbes tant que la température sera supérieure à 105°.

Jusqu'ici nous avons supposé que les deux corps présentaient des formes cristallines très voisines, sans préciser qu'elles dussent appartenir au même système, et, en effet, il est bien établi aujourd'hui que deux corps peuvent être isomorphes sans remplir cette condition; c'est ainsi que M. Herbette a montré que le tartrate de potassium monoclinique et le tartrate de thallium orthorhombique se mélangeaient en toutes proportions pour donner une série continue qui passait de la forme orthorhombique à la modification monoclinique. De même M. Wyrouboff a établi que les mélanges de sulfate de soude et de potasse obtenus par fusion donnaient une série continue allant de l'une des formes à l'autre en passant par une forme uniaxe, pour la proportion de trois équivalents de sulfate de potasse pour un équivalent de sulfate de soude.

Dans les cas précédents, en partant successivement de l'un des corps, auquel on ajoute des quantités de plus en plus grandes de l'autre, on obtient deux séries de mélanges, qui convergent l'une vers l'autre, soit qu'elles se rejoignent, soit qu'elles soient séparées par une lacune.

Mais si les corps, au lieu d'être isomorphes, sont isopolymorphes, quand on part successivement de chacun des corps, on obtient deux séries de mélanges qui ne convergent pas l'une vers l'autre : dans chaque série, il y a continuité entre les différents mélanges, mais il y a discontinuité entre les deux séries, tout au moins au point de vue physique.

Tout d'abord, comme dans le cas précédent, il peut y avoir une lacune entre les deux séries.

Dans un second cas, il n'y a pas de lacune et, à un mélange se présentant sous la même modification que l'un des corps, succède un mélange isomorphe de l'autre corps. Par exemple, au-dessous de 80°, dans les mélanges d'azotate de cæsium et de thallium [1], quand ce dernier prédomine, les cristaux mixtes sont orthorhombiques, tandis qu'ils sont rhomboédriques quand l'azotate de cæsium l'emporte; mais, s'il y a discontinuité au point de vue des propriétés physiques, il y a continuité au point de vue de la composition.

Dans les deux cas précédents, les cristaux mixtes résultent du mélange d'une modification stable avec une modification instable; or il peut parfaitement se faire que deux modifications, instables quand elles sont prises isolément, deviennent stables par le mélange.

Si, par exemple, on fait cristalliser à une température assez basse un mélange d'azotate de rubidium et d'azotate d'ammonium [2], on obtient, suivant les proportions, des cristaux mixtes, isomorphes de l'azotate d'ammonium, c'est-à-dire orthorhombiques, ou bien des cristaux rhomboédriques, isomorphes de l'azotate de rubidium, et entre les deux des cristaux isomorphes de l'azotate de thallium. Au point de vue de la composition, il n'y a aucune discontinuité entre ces trois séries. Il est particulièrement intéressant de signaler que les deux azotates de rubidium et d'ammonium, qui ne sont ni l'un ni l'autre isomorphes de l'azotate de thallium, donnent des cristaux mixtes qui le sont [3].

Enfin, dans un quatrième cas, il pourra y avoir trois séries de cristaux mixtes, comme dans le cas précédent; mais, en outre, une lacune pourra se présenter entre deux séries. C'est ce qui a lieu pour les cristaux mixtes d'azo-

---

(1) Wallerant, *Bull. Soc. Min.*, t. XXVIII.
(2) Wallerant, *Ibid.*
(3) Wallerant, *Ibid.*

tate d'ammonium et d'azotate de thallium : à la série des cristaux mixtes isomorphes de l'azotate d'ammonium [1] fait suite une série de cristaux mixtes quadratiques, et cette série est séparée par une lacune de la série des cristaux mixtes isomorphes de l'azotate de thallium. Comme variété de ce cas, il peut se faire que la lacune, au lieu d'être entre deux séries, se trouve au milieu de l'une des séries, ou bien encore qu'il y ait deux lacunes entre les séries prises deux à deux.

De ces faits semblent résulter que, dans les corps isodimorphes, les particules complexes ne renferment pas le même nombre de molécules, ou bien encore qu'elles sont réparties de telle façon qu'il ne puisse y avoir passage graduel d'une disposition à l'autre.

En résumé, de l'exposé que nous venons de faire de la question, il résulte que, si, très fréquemment, les trois propriétés contenues dans la définition de Mitscherlisch se trouvent associées dans les mêmes corps, il n'en est pas moins vrai que l'on ne peut, d'une façon absolue, de la présence de deux de ces propriétés, en conclure l'existence de la troisième : si, par exemple, les cristaux ont des formes cristallines très voisines et peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte nullement que ces deux corps sont analogues au point de vue chimique, il n'en résulte même pas qu'ils aient la même fonction chimique. Si deux corps sont analogues au point de vue chimique, et s'ils peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte pas que leurs formes cristallines soient voisines. Enfin, s'ils sont analogues au point de vue chimique, et s'ils ont des formes cristallines voisines, il n'en résulte pas qu'ils doivent forcément se mélanger pour cristalliser.

On conçoit par cela même combien il doit être difficile de donner une bonne définition de l'isomorphisme, et, en réalité, il n'est pas possible de donner une définition

---

(1) WALLERANT, *Bul. Soc. Min.*, t. XXVIII.

échappant à toute objection. Par la nature même du sujet, une définition, quelle qu'elle soit, établira parmi les corps une distinction artificielle : à côté de corps rentrant dans la définition, s'en trouveront d'autres n'y rentrant pas, et cependant très voisins des premiers par l'ensemble de leurs propriétés. En un mot, l'isomorphisme est l'expression d'une parenté très accentuée au point de vue chimique et au point de vue physique; or, cette parenté a des degrés, elle est plus ou moins marquée, plus ou moins accentuée soit dans les caractères chimiques, soit dans les caractères physiques; si donc on veut faire une coupure en un point, si bien choisi soit-il, cette coupure entraînera toujours la séparation de corps, que l'on serait amené à rapprocher en se plaçant à un autre point de vue. La propriété d'isomorphisme, telle que la définit Mitscherlisch, éclaircie par la notion d'isodimorphisme, n'en présente pas moins le plus grand intérêt, surtout si l'on en comprend la véritable portée, puisqu'elle paraît correspondre au degré de parenté le plus élevé. Cette définition doit donc être conservée; mais, avant de décider que deux corps satisfont aux conditions de cette définition, ils devront faire l'objet d'une étude approfondie; de ce que deux des conditions se trouvent réalisées, il n'en faut pas conclure, *ipso facto*, que la troisième l'est également. Ces conclusions ont leur importance, non seulement au point de vue théorique, mais encore au point de vue pratique : pour purifier un corps, on emploie fréquemment la méthode des cristallisations en admettant, le plus souvent *a priori*, que le corps à purifier ne se mélange pas pour cristalliser avec les autres corps contenus dans la dissolution. Or, il résulte de ce qui a été dit précédemment que ce point doit être l'objet d'un examen attentif, puisque deux corps n'ayant pas la même fonction chimique peuvent se mélanger dans le même édifice cristallin.

RECHERCHES SUR LA VITELLINE;

PAR M. L. HUGOUNENQ.

Les nouvelles méthodes imaginées ces derniers temps pour isoler les produits provenant de l'hydrolyse des substances albuminoïdes ont ouvert la voie à des recherches fécondes. Grâce à ces méthodes, ce n'est plus par des caractères empiriques qu'on distingue aujourd'hui les albumines, mais bien par la nature et la proportion des composés qui prennent naissance au cours de leur dédoublement sous l'influence des acides dilués et bouillants.

Sans doute, une fraction importante de la molécule échappe ainsi à un clivage régulier et subit une décomposition profonde. Néanmoins, la masse des corps cristallisables qu'on peut isoler et caractériser suffit à établir entre les diverses classes de matières albuminoïdes des différences susceptibles de servir à une classification rationnelle.

Dans cette voie, j'ai poursuivi quelques recherches, en choisissant de préférence les albumines de l'œuf, d'abord parce qu'on peut se procurer en abondance des œufs d'oiseaux ou de poissons, ensuite parce que tout ce qui touche à l'œuf est de première importance, enfin parce que l'étude comparative des albumines de l'œuf avec celles du sperme dans la même espèce, aussi bien qu'avec les albumines des œufs d'espèces différentes peut offrir quelque intérêt. J'ai suivi, pour détruire la vitelline et isoler les produits qui en dérivent, les procédés décrits par Kossel et Kutscher (1), pour la séparation des acides diaminés et à ces procédés j'ai combiné, avec quelques

(1) KOSSEL et KUTSCHER, *Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XXXI, p. 165).

modifications, la technique indiquée par Fischer [1] pour extraire et séparer les monamides. Ces méthodes, classiques dans certains laboratoires allemands, sont peu connues en France : aussi ne sera-t-on pas surpris de trouver dans ce mémoire des développements dont les biochimistes pourront faire leur profit.

Au surplus, je n'ai pas la prétention d'avoir épuisé un sujet qui est difficile et, dans la longue série d'opérations auxquelles je me suis livré, je n'ai certainement pas évité des erreurs, dont quelques-unes étaient inévitables : c'est ainsi que je publie sous réserve des résultats quantitatifs dont je ne me dissimule pas que plusieurs sont sujets à caution.

I.

La vitelline a été préparée en faisant durcir dans l'eau bouillante des œufs de poule frais. Le jaune est séparé, broyé et agité à plusieurs reprises à l'aide d'un agitateur mécanique d'abord avec de l'éther de pétrole, puis avec de l'éther ordinaire jusqu'à ce que l'évaporation de ce dissolvant n'abandonne plus de corps gras. On termine par des lavages à l'alcool. On obtient une matière blanche, un peu élastique, légèrement jaunâtre qui retient encore un peu de graisse qui ne se libère qu'à la suite d'une digestion artificielle de l'albumine. La vitelline contient, en outre, une petite quantité d'hématogène, dont la présence ne trouble pas sensiblement les résultats.

Une seconde opération sur un poids de matière première moitié moindre nous a donné 475^g de vitelline, qui ont servi à la recherche des diamines précipitables par l'acide phosphotungstique, le résultat de la première opération étant destiné à l'étude des acides monoamidés, ne précipitant pas ce réactif.

---

(1) Emil Fischer, *Ueber die Hydrolyse des Caseins durch Salzsaüre* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1901, t. XXXIII, p. 151).

II. — Acides diaminés.

On attaque 475^g de vitelline par trois fois son poids d'acide sulfurique ($1^{kg},425$) dilué au préalable de 2^{vol} d'eau. On ajoute (1) 50^g de NaCl et chauffe 24 heures au réfrigérant ascendant. Le mélange noircit peu à peu en dégageant de l'acide sulfhydrique et des produits organiques sulfurés.

1° *Ammoniaque.* — Le liquide goudronneux noir abandonne par refroidissement de longues aiguilles de sulfate d'ammoniaque. Pour doser cet alcali, on prélève une partie aliquote du liquide : on chasse l'ammoniaque par la magnésie et l'on titre l'ammoniaque ainsi libérée.

Les 475^g de vitelline ont donné $5^g,593$ d'AzH^3, soit 1,17 pour 100.

2° *Séparation des diamines.* — Le liquide noir est dilué à 10^l : la majeure partie de l'acide sulfurique est précipitée par la baryte. Dans la liqueur restée acide et filtrée on ajoute une solution concentrée d'acide phosphotungstique jusqu'à cessation de précipité. Après 20 heures de repos, on sépare le précipité qui renferme à l'état de phosphotungstates les diamines (arginine, histidine, lysine) tandis que les acides monoamidés sont restés en solution (leucine, tyrosine, acides glutamique, aspartique, etc.).

Le précipité de phosphotungstates, lavé à l'eau chargée de quelques centièmes d'acides sulfurique et phosphotungstique, est décomposé à froid par un excès de baryte hydratée. Après filtration, on obtient un liquide qui tient en dissolution les diamines avec un excès de baryte; on le débarrasse de cette base par l'acide carbonique, on l'acidule par SO^4H^2 et l'on chauffe à 80°, après avoir

(1) Hart, *Ueber die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der Eiweisskörper* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XXXIII, p. 347).

dilué de telle sorte qu'on ait 3^l de liquide pour 100^g d'albumine détruite. On introduit alors par petites portions et en agitant fréquemment du sulfate d'argent en poudre jusqu'à ce qu'une goutte de liquide donne, au contact de l'eau de baryte, non pas un précipité blanc, mais un précipité jaune brun d'oxyde d'argent. On laisse refroidir à 40°, sature par un léger excès de baryte cristallisée et essore à la trompe. Le précipité, resté sur le filtre et lavé trois fois à l'eau bouillante, contient l'arginine et l'histidine; dans le liquide la lysine est restée.

3° *Arginine et histidine.* — Ce précipité est broyé au sein de l'eau chargée d'acide sulfurique, on s'assure de l'acidité du milieu et, sans filtrer, on sépare l'argent par H^2S, filtre et fait bouillir. Le liquide est neutralisé par la baryte et additionné de nitrate de baryte jusqu'à cessation de précipité. On concentre de façon à avoir 1^l de liquide pour 100^g d'albumine environ : on ajoute alors une solution de nitrate d'argent à 15 pour 100 jusqu'à ce qu'une goutte de liquide donne avec une goutte d'eau de baryte un précipité jaune. A ce liquide exactement neutralisé par la baryte on ajoute goutte à goutte et avec précaution de l'eau de baryte; de temps en temps, on laisse déposer le précipité qui se forme, on décante 2 ou 3 gouttes de liquide clair surnageant et on les additionne d'une goutte d'azotate d'argent ammoniacal. Si l'on voit se former un précipité facilement soluble dans un excès d'ammoniaque, c'est que l'histidine n'est pas entièrement précipitée et l'on continue les additions d'eau de baryte; dans le cas contraire, on s'arrête, l'histidine est précipitée à l'état d'histidine argentique qu'on recueille, lave, met en suspension dans l'eau sulfurique et décompose par H^2S.

Après séparation du sulfure d'argent, on fait bouillir, filtre et amène le liquide à un volume exactement mesuré de 500^{cm^3}. 10^{cm^3} de ce liquide, colorés légèrement en jaune, sont évaporés au bain-marie au contact de 15^g d'oxyde de cuivre récemment calciné. Après évaporation à siccité, on

recueille sans en perdre cet oxyde de cuivre et y dose l'azote par le procédé de Dumas.

Pour ces 10^{cm^3} on a obtenu $V = 37^{cm^3},6$, $t = 22°$; $H_0 - f = 713,14$, soit $0^g,040856$ d'azote, correspondant à $10^g,63$ d'histidine $C^6H^9Az^3O^2$ pour les 475^g de vitelline détruite, soit 2,23 d'histidine pour 100 d'albumine.

On peut, du reste, comme nous l'avons fait, extraire cette histidine en nature. Reprenons les 500^{cm^3} de liquide et traitons-les par un léger excès d'acide sulfurique; après filtration, on enlève l'acide sulfurique par la baryte et l'excès de baryte par l'acide carbonique. Par évaporation, on obtient une masse jaune, quelquefois cristalline, plus souvent à l'état gommeux. On la traite par une solution à 15 pour 100 d'azotate d'argent, légèrement acidulée par une goutte d'acide nitrique.

Il se produit alors un précipité blanc volumineux (P) et une liqueur (L) qui contient l'histidine.

A cette liqueur on ajoute avec précaution de l'azotate d'argent ammoniacal pour précipiter l'histidine. Ce précipité est recueilli et décomposé par HCl en évitant un excès; l'histidine est alors à l'état de chlorhydrate soluble. Pour la purifier, on la précipite par le sulfate mercurique; après 24 heures de repos, la combinaison mercurique est séparée, lavée, mise en suspension dans l'eau et décomposée par H^2S. Filtration, ébullition suivies de l'élimination de SO^4H^2 par la baryte et de l'élimination de la baryte par l'acide carbonique. On filtre, évapore à sec et reprend par l'eau. Après une dernière filtration, on ajoute de l'acide chlorhydrique et évapore lentement dans le vide sec. On obtient de magnifiques prismes losangiques de bi-chlorhydrate d'histidine $C^6H^9Az^3O^2.2HCl$.

Quant au précipité (P) on l'a lavé et décomposé par l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, reprend par l'eau et précipite par une solution alcoolique d'acide picrique. Une huile se dépose, qui, après quelques jours,

se transforme lentement en prismes jaunes volumineux : c'est un picrate fusible à 95° dont nous n'avons pas fait l'étude, à cause de la trop petite quantité de matière dont on disposait. Ce picrate indique la présence dans ces produits d'une base encore inconnue, mais en proportion très faible (quelques centigrammes pour les 475g de vitelline).

Au commencement de ce paragraphe, nous avons séparé l'histidine de l'arginine par précipitation fractionnée à l'aide de l'azotate d'argent ammoniacal. Après séparation de ce précipité, on obtient une eau mère où est restée l'arginine ; on sépare cette dernière base à l'état d'arginine argentique par saturation du liquide à l'aide de la baryte cristallisée. On recueille un composé insoluble qu'on lave soigneusement pour en éliminer toute trace de nitrate : on le met en suspension dans l'eau chargée d'acide sulfurique et l'on décompose par H^2S. Après filtration, on fait bouillir et l'on amène la liqueur à 250^{cm^3}, exactement mesurés.

De même que pour l'histidine on en prélève une partie aliquote (5^{cm^3}) qu'on évapore à sec sur 15^g d'oxyde de cuivre. On dose l'azote de cet oxyde de cuivre recueilli avec soin.

$V = 25^{cm^3},4$ à $t = 20°$; $H_0 - f = 718,53$, ce qui donne 0,027986 d'azote, soit, pour les 250^{cm^3} représentant 475^g de vitelline, $4^g,34$ d'arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$.

La vitelline a donc fourni 0,91 pour 100, en chiffres ronds, 1 pour 100 de son poids d'arginine.

J'ai récupéré l'arginine contenue dans les 250^{cm^3} de liquide qui ont servi à la doser. Ce liquide a été additionné de baryte pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique : on a filtré et éliminé la baryte par CO^2. Par évaporation à sec, on obtient un résidu qu'on reprend par l'eau, qu'on décolore par le noir de sang et qu'on évapore une seconde fois au bain-marie. On renouvelle l'opération jusqu'à ce que le liquide soit parfaitement incolore : on l'évapore alors lentement dans le vide sous une cloche

contenant de l'acide sulfurique et de la potasse caustique pour s'emparer de CO^2 fixé sur l'arginine. On obtient un sirop qui se prend peu à peu en une masse solide transparente et, après plusieurs semaines, quand l'arginine a perdu son acide carbonique, le fond de la capsule est tapissé par une substance opaque, porcelanée, d'un blanc éclatant. C'est l'arginine libre $C^6H^{14}Az^4O^2$.

Je préfère obtenir l'arginine à cet état qu'à l'état de nitrate ou de combinaison double avec l'azotate de cuivre. On n'a pas besoin de la régénérer, ce qui est toujours long, pour la faire servir à des recherches.

4° *Lysine.* — A la fin du paragraphe 2° (séparation des diamines) nous avons vu que, grâce au sulfate d'argent et à la baryte, on pouvait séparer sous forme de combinaisons argentiques l'arginine et l'histidine. La lysine reste dans l'eau mère et les eaux de lavage saturées de baryte.

Ces eaux mères sursaturées par un léger excès d'acide sulfurique sont débarrassées de l'argent en excès par H^2S. Après filtration et expulsion d'H^2S, on précipite la lysine par l'acide phosphotungstique. Le précipité blanc qui se forme, lavé à l'eau chargée d'acides sulfurique et phosphotungstique, est décomposé par un excès de baryte; la baryte est éliminée à son tour par l'acide carbonique. On fait bouillir, filtre, évapore, reprend par l'eau, évapore une seconde fois et renouvelle l'opération si on le juge utile. On obtient une masse colorée en jaune, semi-pâteuse, semi-cristallisée. On la dilue dans un peu d'alcool et la traite avec précaution par une solution alcoolique saturée d'acide picrique en évitant un excès de réactif qui redissoudrait le picrate formé.

On voit se déposer aussitôt une combinaison jaune cristalline qui, purifiée par une ou deux cristallisations, dans l'eau bouillante, donne de belles aiguilles jaune d'or qu'on pèse après dessiccation.

Les 475^g de vitelline ont donné, et toutes corrections faites de la solubilité du sel (0,54 pour 100) : 14^g,92 de

picrate de lysine

$$C^6H^{14}Az^4O^2.C^6H^2(AzO^2)^3.OH,$$

soit 1,22 pour 100 de lysine.

III. — Acides monoaminés.

On traite 1^{kg} de vitelline par 3^{kg} d'acide sulfurique dilués dans 6^l d'eau; l'ébullition est maintenue 16 heures au réfrigérant ascendant. Après avoir éliminé la majeure partie de l'acide sulfurique par la baryte, on enlève les diamines par l'acide phosphotungstique et dans la liqueur filtrée, l'excès d'acide phosphotungstique par la baryte. L'excès de cette dernière est éliminé par l'acide carbonique, puis par une précipitation exacte à l'aide de SO^4H^2.

1° *Tyrosine et leucine.* — Par évaporation du liquide clair, on obtient :

1° Un dépôt abondant de tyrosine et de leucine, d'où la tyrosine a été séparée par fractionnement. On a recueilli 19^g de tyrosine en belles aiguilles soyeuses parfaitement blanches

$$C^6H^4.OH - CH^2 - CH.AzH^2 - CO^2H;$$

2° Un dépôt abondant (46^g) de leucine; mais cette leucine est mate et se présente en écailles opaques, premier indice d'impureté. Son pouvoir rotatoire est inférieur à $+20°$ (2^g dissous dans l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{10}$ ont donné dans le tube de $0^m,2$ une déviation $\alpha = 0°44'$, soit $\rho = +18,22$). De plus, elle se sublime en se décomposant entre 256° et 260°, au lieu de 280°; enfin elle donne à l'analyse 11,18 d'azote au lieu de 10,68 pour 100.

En sublimant avec précaution cette matière, on observe, au milieu des écailles de leucine, de fines aiguilles qui ressemblent à la leucinimide $C^6H^{11}AzO$ et qui, recueillies et analysées, ont donné 12,40 pour 100 d'azote la formule précédente exigerait 12,38.

On soumet la leucine impure à une série de cristalli-

sations et on analyse les dépôts successifs en les transformant en sel d'argent dont on dose le métal par calcination au creuset de platine.

Cette méthode, rapide et précise, a l'avantage de mettre en évidence des différences que le dosage de l'azote ne décélerait qu'imparfaitement; ainsi, entre la leucine (10,68 pour 100 d'azote) et l'acide aminovalérique (11,96 pour 100), la différence n'est que de 1,28 pour 100, tandis que la teneur en argent du leucinate et de l'aminovalérate argentiques atteint près de 3 pour 100 (48,2-45,3).

La préparation des sels d'argent est très simple : les acides amidés sont dissous dans l'eau tiède et additionnés d'un léger excès de nitrate d'argent; on ajoute avec précaution de l'eau de baryte jusqu'à ce que le précipité qui se forme ait une tendance à se colorer en jaune brun persistant après agitation et il vaut mieux s'arrêter un peu avant, quand le précipité est parfaitement blanc. Le sel argentique, recueilli sur un filtre, est lavé, desséché et analysé.

En faisant cristalliser la leucine impure, nous avons obtenu, à la suite des fractionnements :

A. Des dépôts formés d'écailles blanches, brillantes, nacrées, présentant tous les caractères de la leucine pure, sans aiguilles de leucinimide.

Poids de la matière : 0g,4594; Ag métall. : 0,2090.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}AzO^2Ag$.
Ag.	45,4	45,3

C'est bien la leucine $C^6H^{13}AzO^2$.

B. Une série de dépôts formés d'écailles blanches, brillantes, contenant cependant de l'acide aminovalérique $C^5H^{11}AzO^2$, mêlé à la leucine, comme l'indique l'analyse des sels d'argent :

I.	Poids de matière : 0g,3050;	Ag métall. :	0g,1400
II.	» » 0,2078;	»	0,0964
III.	» » 0,1266;	»	0,0598

	Trouvé.			Calculé pour	
	I.	II.	III.	$C^6H^{12}AzO^2Ag$.	$C^5H^{10}AzO^2Ag$.
Ag.....	45,9	46,4	47,2	45,3	48,2

C. Des dernières eaux mères on retire un corps d'aspect tout différent (environ 3^g) formé de petites sphères blanches, bien cristallisé, offrant les caractères de l'acide aminovalérique. On en a analysé le sel d'argent :

Poids de matière : $0^g,6958$; Ag métall. : 0,3324.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}AzO^2Ag$.
Ag	47,77	48,2

En résumé, ce premier dépôt de leucine contenait un peu de leucinimide et de l'acide aminovalérique.

2° *Acide glutamique.* — En poursuivant l'évaporation du liquide d'où l'on a séparé la leucine, la tyrosine et un peu d'acide aminovalérique, on obtient une sorte de sirop dont la consistance, la couleur et l'odeur sont celles d'une solution concentrée de colle-forte. A cet état, le liquide ne cristallise pas. On le refroidit à — 5° et le sature par un courant de HCl bien sec. Après huit jours de repos dans la glacière à — 8°, on n'observe qu'un dépôt cristallin insignifiant; mais, si l'on ajoute 2 volumes d'alcool absolu refroidi, les cristaux augmentent beaucoup. On les recueille pour les essorer, les laver à l'alcool absolu et les décolorer au sein de l'eau par le noir de sang. La solution est de nouveau sursaturée à — 5° par HCl gazeux et évaporée dans le vide. Belles aiguilles prismatiques incolores, fusibles à 172° (le chlorhydrate de l'acide glutamique fond à 173°). On a dosé le chlore de ce composé.

Poids de matière : $0^g,4150$; AgCl : 0,3234.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^9AzO^4.HCl$.
Cl..............	19,26	19,34

C'est donc bien le chlorhydrate de l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$, comme l'a confirmé d'ailleurs l'examen cristallographique.

3° *Autres acides monoaminés.* — Le liquide alcoolique d'où le chlorhydrate de l'acide glutamique s'est séparé a été débarrassé d'alcool par distillation sous pression réduite. On obtient un liquide sirupeux qu'on mélange à 2 volumes d'alcool absolu et qu'on sature d'HCl gazeux sec, en suivant exactement la technique de Fischer [1], c'est-à-dire d'abord à froid, puis, à la fin, en chauffant légèrement au bain-marie. Le produit est distillé dans le vide, le résidu additionné de 2 volumes d'alcool absolu et saturé de HCl dans les mêmes conditions; seconde distillation sous pression réduite; saturation par HCl du résidu dissous dans 2 volumes d'alcool absolu. Enfin, troisième et dernière distillation dans le vide. Cette triple opération a pour but d'éthérifier les acides amidés en les transformant en chlorhydrates d'éthers éthyliques $(R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5).HCl$, en augmentant le rendement. Le produit de la dernière distillation est un sirop très acide qu'on sature à — 5° avec une lessive de soude aussi concentrée que possible versée par petites fractions, en évitant que la température s'élève au-dessus de — 2°, de façon à décomposer les chlorhydrates d'éthers, sans cependant saponifier ces derniers. Ce qu'il faut obtenir, en effet, c'est

$$(R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5).HCl + NaOH$$
$$= NaCl + H^2O + R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5,$$

en évitant la réaction

$$R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5 + NaOH$$
$$= C^2H^5.OH + R.AzH^2 - CO^2Na,$$

(1) EMIL FISCHER, *Ueber die Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XXXIII, 1901, p. 153).

qui ferait perdre le bénéfice des opérations précédentes, seuls les éthers des acides amidés étant solubles dans l'éther.

Quand la neutralisation est achevée, on ajoute à la masse une solution sursaturée de carbonate de potasse et l'on épuise par agitation avec de l'éther anhydre. L'éther décanté, le liquide alcalin est additionné d'abord d'une lessive concentrée de soude, puis de carbonate de potasse sec jusqu'à formation d'une bouillie pâteuse qu'on épuise deux ou trois fois avec de l'éther anhydre. Les diverses portions d'éther sont réunies, filtrées, agitées quelques minutes avec du carbonate de potasse sec, filtrées à nouveau et abandonnées pendant 12 heures au contact du sulfate de soude anhydre qui les déshydrate. On filtre et chasse l'éther par distillation. Il reste une huile jaune brun qui pèse 261^{g} et qui exhale une odeur pyridique rappelant celle du jus de tabac. C'est une huile formée d'éthers des acides monoamidés $R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5$ qu'on fractionne sous 1^{cm} de mercure. On réalise ainsi une série de fractionnements.

		g
A.	Entre 30° et 60°	12
B.	Entre 60° et 120°	127
C.	Entre 120° et 150°	28
D.	Entre 150° et 180°	38
E.	Entre 180° et 200°	15
F.	Entre 200° et 220°	»

Cette dernière partie est restée dans le tube du réfrigérant sous forme d'un liquide visqueux qu'on a enlevé à l'alcool.

Dans le ballon, il reste un produit pâteux noir qui a été dissous dans l'alcool et que nous désignerons par G.

La fraction B, la plus considérable (127^{g}), a été fractionnée à nouveau et a fourni :

		g
a.	Au-dessous de 60°	3
b.	Entre 60° et 80°	12

c. Entre 80° et 100°.................	33^g
d. Entre 100° et 120°................	20
e. Entre 120° et 130°................	4

Il reste dans le ballon un liquide noir, *f*, qu'on récupère par l'alcool.

Étudions chacune de ces fractions.

Fraction A. — La fraction A, à laquelle on joint la fraction *a* pesant 3^g obtenue au début de la seconde distillation, se prend au bout de quelque temps en un feutrage d'aiguilles blanches (2^g,29) imprégnées d'une huile. Ces aiguilles ont été recristallisées à l'alcool et analysées.

I. Poids de matière : 0,1379;

$V = 18^{cm^3},5;\quad t = 25°;\quad H = 750;\quad f = 23,5.$

II. Poids de matière : 0,2600;

$V = 34^{cm^3},3;\quad t = 25°;\quad H = 751;\quad f = 23,6.$

	Trouvé.	
	I.	II.
Azote...............	14,53	14,50

Ces chiffres ne correspondent pas exactement à l'éther du glycocolle $CH^2.AzH^2 - CO^2.C^2H^5$ qui exigerait 13,6 pour 100 d'azote. Peut-être s'agit-il d'un produit de condensation.

On saponifie le corps en aiguilles par la baryte à l'ébullition pendant 5 heures, élimine la baryte par SO^4H^2 et évapore le liquide. On obtient un résidu sirupeux qui cristallise incomplètement et ne donne pas le chlorhydrate de l'éthylglycocolle quand on sature par HCl sec sa solution alcoolique.

On essaie de le transformer en sel de cuivre par ébullition avec de l'oxyde cuivrique fraîchement précipité; on n'obtient guère que 0^g,6 d'un sel bleu pâle qui donne à

l'analyse des chiffres assez rapprochés de ceux qu'exige le glycocollate de cuivre.

Poids de matière : 0,0516; Poids de CuO : 0,0188.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^4AzO^2)^2Cu$.
Cu	25,05	25,8

Les eaux mères de ce sel abandonnent de belles aiguilles bleu foncé, solubles, contenant 46,08 pour 100 de cuivre et 11,48 pour 100 d'azote. Il a été impossible d'identifier ce produit avec une substance déjà connue. Peut-être s'agit-il d'un produit de condensation de l'éther du glycocolle, lequel se condense facilement.

L'huile dans laquelle baignaient les aiguilles qu'on vient d'étudier a été saponifiée par une ébullition de 5 heures au contact de l'eau de baryte. Après séparation de la baryte, l'évaporation du liquide filtré a fourni un dépôt blanc cristallin d'où l'on a pu, par fractionnement, séparer de petites sphères cristallines blanches, fondant à 245°, ne réduisant pas l'azotate d'argent ammoniacal, présentant tous les caractères de l'acide aminovalérique.

Poids de matière : 0,1092;

$V = 12^{cm^3},2$; $t = 24°$; $H = 743°$; $f = 22°,1$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{11}AzO^2$
Azote	12,07	11,98

En résumé, cette fraction A renferme donc : de l'acide aminovalérique, de petites quantités de glycocolle (?) et un corps indéterminé qui est peut-être un produit de condensation de ce dernier.

Fraction B. — Cette fraction soumise à une seconde distillation a donné les portions : *a* (réunie à A et étudiée ci-dessus), *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, qui vont être étudiées.

b. Après quelques semaines, le liquide huileux qui constitue cette portion abandonne des cristaux en aiguilles qu'on essore et analyse, après une seconde cristallisation. Ces cristaux en aiguilles pèsent $0^g,46$ et semblent formés par un mélange d'alanine et de glycocolle, le premier prédominant.

Poids de matière : 0,2240;

$V = 34^{cm^3},6$; $t = 19°$; $H = 729$ à $11°$; $H_0 - f = 711,4$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^5AzO^2$.	Calculé pour $C^3H^7AzO^2$.
Azote.......	16,91	18,6	16,09

La présence de l'alanine et du glycocolle à l'état de liberté dans les éthers de ces deux corps s'explique par la saponification spontanée de ces éthers qui, à froid, se décomposent en quelques jours.

Le produit huileux, saponifié par la baryte à l'ébullition pendant 5 heures, a donné un composé qui a été, après plusieurs cristallisations, identifié avec l'acide aminovalérique $C^5H^{11}AzO^2$.

c. Fraction la plus abondante (33^g). Après saponification par la baryte, elle donne une substance blanche, opaque, dextrogyre ($\alpha = +0°10'$ pour une solution à 2,5 pour 100) : c'est de la leucine impure.

Poids de matière : 0,0872;

$V = 8^{cm^3},0$; $t = 25°$; $H = 745$; $f = 25,5$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{13}AzO^2$.
Azote..............	10,01	10,68

Par des cristallisations répétées, on obtient de la leucine pure en écailles brillantes ($12^g,03$) et dont le pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $\rho = +21°,5$.

Les eaux mères abandonnent un produit qu'on purifie par des cristallisations successives et qui, transformé en sel de cuivre par ébullition avec l'oxyde cuivrique, donne un sel en écailles bleu pâle.

Poids de matière : 0,3515; CuO trouvé : 0,1006.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^5H^{10}AzO^2)^2Cu$.
Cu	22,73	21,43

Ces cristaux sont formés d'acide aminovalérique

$$C^5H^{11}AzO^2$$

impur, contenant sans doute de l'alanine $C^3H^7AzO^2$.

d. Du liquide saponifié par la baryte, on retire :

1° $4^g,94$ d'une substance en écailles blanches, brillantes, ayant tous les caractères de la leucine. La moyenne de deux dosages d'azote a donné 10,60 au lieu de 10,68. Le pouvoir rotatoire $\rho = +20°,0$ ($0^g,50$ dissous en 25^{cm^3} de liquide contenant 10^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré);

2° Un second dépôt pesant $3^g,40$ formé de cristaux blancs, fusibles vers 238°, ne réduisant pas le nitrate d'argent ammoniacal et présentant les caractères de l'acide aminovalérique.

Poids de matière : 0,1484;

$V = 15^{cm^3},6$; $t = 25°$; $H = 747$; $f = 23,5$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{11}AzO^2$.
Azote	11,71	11,96

3° Une masse cristalline, pesant $0^g,98$, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir brillant, comme l'acide pyrrolidine-carbonique ou proline

de Fischer. Cette substance fond à 198° (corrigé) au lieu de 202° (point de fusion de la proline). Le dosage d'azote confirme ce rapprochement.

Poids de substance : 0,1336;

$V = 14^{cm^3},0$; $t = 24°$; $H = 272$; $f = 22,1$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^9AzO^2$.
Azote	12,06	12,17

On prépare l'urée de cette substance en l'attaquant par l'isocyanate de phényle et l'on transforme ensuite cette urée en hydantoïne en la traitant au bain-marie par l'acide chlorhydrique à 25 pour 100. Après deux cristallisations dans l'alcool faible, on obtient de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 121°, dextrogyres : c'est l'hydantoïne en $C^{12}H^{12}Az^2O^2$.

Poids de matière : 0,1042;

$V = 13^{cm^3},0$; $H = 744$; $t = 28°$; $f = 28,1$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{12}Az^2O^2$.
Azote...............	13,32	12,96

4° Les eaux mères refusent de cristalliser et donnent une matière qui ne cristallise pas, non plus, quand on la transforme en sel de cuivre. On met ce produit à part : nous y reviendrons à la fin de ce travail.

e. Huile colorée en jaune, assez peu mobile. Saponification par la baryte. Elimination de cette dernière. Cristallisation qui donne :

1° Une petite quantité d'acide aminovalérique fusible vers 235°, ne réduisant pas l'azotate d'argent ammoniacal.

Poids de matière : 0,1002;

$V = 10^{cm^3},4$; $t = 23°,5$; $H = 74,7$; $f = 21,4$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{11}AzO^2$.
Azote	11,41	11,96

2° Un produit gommeux incristallisable, soit directement, soit à l'état de sels de cuivre ou de baryte. Il en sera question plus loin.

f. La saponification par la baryte donne un produit incristallisable sur lequel on reviendra.

Fraction C. — Liquide huileux saponifié par 5 heures d'ébullition au contact de l'eau de baryte. On élimine exactement la baryte par SO^4H^2, on filtre et l'on fait cristalliser.

1° On obtient de la leucine impure.

Poids de matière : 0,0918;

$V = 8^{cm^3},4$, $t = 24°$, $H = 743$, $f = 22$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{13}AzO^2$.
Azote	10,03	10,68

Cette leucine est dextrogyre. On la purifie par des cristallisations répétées.

2° Eaux mères sirupeuses incristallisables que l'on met de côté.

Fraction D. — Après saponification par la baryte, on en extrait :

1° Un corps bien cristallisé en prismes mesurables fusibles à 206° (l'acide glutamique fond à 208°), donnant un sel de zinc peu soluble, bien cristallisé en rosettes, comme l'acide glutamique. Le dosage d'azote identifie ce corps avec l'acide glutamique.

I. — Poids de matière : 0,1548;

$V = 13,6, \quad t = 27°, \quad H = 751, \quad f = 26,3.$

II. — Poids de matière : 0,2408;

$V = 21,1, \quad t = 22°, \quad H = 741,4, \quad f = 22.$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^5H^9AzO^4$.
Azote	9,63	9,66	9,52

2° Dans les eaux mères se trouve un composé qu'on ne parvient pas à purifier suffisamment pour l'analyser, mais qui donne, avec l'acide sulfurique à 20 pour 100 et le bichromate de potasse, l'odeur de la phénylacétaldéhyde. Il y a lieu de penser à la phénylalanine

$$C^6H^5.CH^2 - CH.AzH^2 - CO^2H.$$

3° Signalons aussi, mais en très petites quantités (quelques décigrammes), deux substances qui ont donné à l'analyse des chiffres voisins de la sérine

$$CH^2.AzH^2 - CH.OH - CO^2H$$

et de l'alanine

$$CH^3 - CH.AzH^2 - CO^2H$$

(13,21 d'azote au lieu de 13,33 et 15,02 au lieu de 15,70). On avait trop peu de matière pour une identification plus précise.

4° Résidu incristallisable qui, transformé en sel de cuivre, donne un sel vert, mal cristallisé. On le reprendra avec les produits similaires.

Fraction E. — Huile assez épaisse, de couleur jaune, qu'on saponifie par la baryte comme précédemment.

On obtient : 1° Un corps blanc cristallin ($1^g,10$), qui n'est autre que la phénylalanine

$$C^6H^5.CH^2 - CH.AzH^2 - CO^2H.$$

En effet :

a. Ce corps en solution pas trop étendue dans l'acide sulfurique à 5 pour 100 précipite par l'acide phosphotungstique en donnant de grosses gouttes huileuses, caractère que Schulze et Winterstein ont montré appartenir à la phénylalanine.

b. Chauffé avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100 et un fragment de bichromate de potasse, ce composé dégage l'odeur piquante et aromatique de la phénylacétaldéhyde.

c. Le dosage d'azote confirme ces caractères.

Poids de matière : 0,0607;

$V = 5^{cm^3},0$, $t = 25°$, $H = 743$, $f = 23,5$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{11}AzO^2$.
Azote	8,09	8,48

2° Les eaux mères du corps précédent additionné d'alcool ont donné un composé insoluble dans l'alcool et qu'on a fait cristalliser dans l'eau ($2^g,85$). Parmi les cristaux obtenus se trouve un beau prisme incolore mesurant 4^{mm} de long, fondant à 202°, ne présentant pas la réaction de la phénylacétaldéhyde : c'est de l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$.

Poids de matière : 0,1601;

$V = 14^{cm^3},2$, $t = 30°,5$, $H = 748$, $f = 32,4$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^9AzO^4$.
Azote	9,40	9,52

3° Une eau mère qui refuse de cristalliser et qu'on traitera par la suite.

Fraction F. — C'est la matière visqueuse restée dans le tube du réfrigérant après la distillation des éthers. On

l'enlève à l'éther, on chasse ce dernier et l'on saponifie par la baryte.

1° On sépare par cristallisations répétées de gros prismes fusibles à 208°, ne donnant pas la réaction de la phénylacétaldéhyde : c'est encore de l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$.

Poids de matière : 0,1180;

$V = 10^{cm^3},6,\quad t = 28°,\quad H = 747,\quad f = 28,1.$

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^9AzO^4$.
Azote	9,61	9,52

2° Les eaux mères donnent un résidu incristallisable qui sera traité ultérieurement.

Fraction G. — Matière brune visqueuse restée dans le ballon. On la reprend par l'alcool, on élimine ce dernier et l'on saponifie par la baryte à l'ébullition, après avoir essayé de décolorer au noir de sang qui paraît retenir beaucoup de substance. Pendant la saponification, on remarque la formation d'un précipité blanc abondant, formé probablement par l'aspartate de baryum. Un accident a entraîné la perte de ce précipité et n'a pas permis de le déterminer.

Le liquide surnageant, débarrassé de baryte par précipitation exacte avec SO^4H^2, a été transformé en sel de cuivre par ébullition, au contact de l'hydrate d'oxyde de cuivre fraîchement précipité. On obtient un sel vert cristallisé en longues aiguilles rayonnées et qui n'est autre que le sel de cuivre de l'acide aspartique $C^4H^7AzO^4$.

I. — Poids de matière : 0,2804;

$V = 13^{cm^3},4,\quad t = 21°,\quad H = 746 \text{ à } 16°,\quad H_0 - f = 725,43.$

II. — Poids de matière : 0,9520.

CuO obtenu par calcination et grillage correspondant à 0,22201 Cu métallique.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5AzO^4Cu + 4H^2O$.
Azote	5,29	5,26
Cuivre...........	23,32	23,78

Pour savoir si l'acide aspartique contenait un peu d'acide glutamique, j'ai préparé le sel de zinc. Le glutamate de zinc est une combinaison bien cristallisée en rosettes blanches, peu solubles, très caractéristiques. Je n'ai pas vu se former ce sel : j'ai obtenu seulement un liquide sirupeux qui, à la longue, dans le vide sec, se transforme en lamelles blanches, opaques et comme effleuries.

Poids de matière : 0,2884; ZnO : 0,1106.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5O^4Zn + 2H^2O$.
Zn................	30,75	29,81

Le léger excès de zinc est dû à la perte dans le vide sec d'une partie de l'eau de cristallisation.

Nous sommes bien en présence de l'acide aspartique $C^4H^7AzO^4$.

Résidus incristallisables. — Nous avons vu que les fractions *d*, *e*, *f*, C, D, E, F abandonnent, après séparation des corps cristallisés, des matières gommeuses cristallisant incomplètement ou pas du tout, soit qu'on les évapore directement, soit qu'on les transforme en sels de cuivre ou de baryte.

Ces produits ont été réunis, débarrassés de cuivre et de baryte, puis soumis pendant 30 heures à l'action de l'acide sulfurique à $\frac{1}{3}$ bouillant. On obtient un liquide qui, après élimination de la majeure partie de l'acide sulfurique, ne donne avec l'acide phosphotungstique qu'un précipité insignifiant. On enlève l'acide phosphotungstique par la baryte, on sépare cette dernière par précipita-

tion exacte à l'aide de l'acide sulfurique, et l'on évapore.

On constate qu'une assez forte proportion de matière ne se retrouve plus après l'action prolongée de SO^4H^2. L'ensemble des résidus de *d*, *e*, C, D, E, F pesait plus de 20g et l'on ne retrouve guère plus de 10g de produit.

Peut-être se forme-t-il de l'acide aspartique, lequel serait précipité par la baryte quand on neutralise SO^4H^2. Je n'ai pas vérifié cette hypothèse.

On récupère d'abord :

1° 2g,78 de leucine, sans tyrosine;

2° 2g,50 de phénylalanine;

3° Un dernier dépôt qui renferme, à côté d'acides amidés qu'on n'a pu déterminer, de gros cristaux de sulfate de soude provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les sels de sodium dont on ne parvient pas à priver entièrement la vitelline.

La possibilité de transformer, par une action plus prolongée de l'acide sulfurique, les dérivés incristallisables en corps cristallisés semblerait indiquer qu'une partie des acides amidés est détachée de la molécule de la vitelline, sous forme de complexes moléculaires analogues aux produits de condensation de ces acides amidés (glycylglycine, peptides de Fischer). Une longue ébullition détermine une désagrégation plus profonde et ces peptides, difficilement cristallisables, finissent par donner des acides amidés libres et susceptibles de cristalliser.

Les peptides les plus résistants à l'hydrolyse paraissent formés de phénylalanine et peut-être aussi d'acide aspartique.

CONCLUSIONS.

1° La principale albumine du jaune de l'œuf de poule, la vitelline, attaquée par l'acide sulfurique dilué, à l'ébullition, se dédouble en deux portions : une proportion importante de produits humiques avec de l'ammoniaque

et un certain nombre de dérivés cristallisés appartenant à la série des acides amidés. Ce sont les composés suivants dont nous indiquerons, de façon tout approximative, les proportions que nous avons pu isoler :

	Pour 100.
Arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$	1
Histidine $C^6H^9Az^3O^2$...............	2,1
Lysine $C^6H^{14}Az^2O^2$	1,2
Tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$...............	2,0
Leucine $C^6H^{13}AzO^2$ (dextrogyre)...	6,8
Leucinimide $C^6H^{11}AzO$.............	»
Acide amino-valérique $C^5H^{11}AzO^2$..	1,5
Proline $C^5H^9AzO^2$....... moins de	0,5
Alanine $C^3H^7AzO^2$.................	»
Sérine $C^3H^7AzO^3$..................	»
Glycocolle $C^2H^5AzO^2$	très petite quantité
Phénylalanine $C^9H^{11}AzO^2$..........	0,7
Acide glutamique $C^5H^9AzO^4$........	1,0
Acide aspartique $C^4H^7AzO^4$.........	0,7
Ammoniaque........................	1,17

Plusieurs de ces chiffres sont inférieurs aux valeurs réelles, à cause des pertes inévitables au cours d'opérations longues et compliquées de nombreuses cristallisations fractionnées.

2° Il est intéressant de rapprocher la vitelline de l'œuf de la caséine du lait, deux substances provenant de l'union d'une nucléo-protéide avec une albumine.

Les nucléo-protéides diffèrent, mais les albumines, qui constituent la masse de beaucoup la plus importante, présentent des analogies. Elles se dédoublent en donnant les mêmes termes et dans des proportions qui ne sont pas très éloignées les unes des autres, au moins pour plusieurs d'entre elles. Ainsi le glycocolle est si peu abondant pour la vitelline et pour la caséine, qu'on peut se demander s'il ne provient pas d'une impureté.

Par contre, la caséine, étudiée par Fischer, lui a

fourni plus d'acide glutamique et de proline que je n'en ai trouvé dans la vitelline.

3° Il n'en reste pas moins que ces deux matières appartiennent bien au même groupe d'albuminoïdes et que, destinées à assurer des fonctions du même ordre, la nutrition de l'embryon ou du jeune, elles sont construites sur des types moléculaires manifestement voisins [1].

NOUVELLES RECHERCHES SUR LA LIQUÉFACTION DE L'HÉLIUM;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

J'ai effectué en 1895 une série de recherches ayant pour but la liquéfaction de l'hélium [2] et j'ai montré qu'en employant les moyens réfrigérants connus à cette époque et en le soumettant à la détente adiabatique, ce gaz ne donnait pas trace de liquéfaction. Le refroidissement que l'hélium subit par la détente à 1^{atm} a été calculé d'après la formule de Laplace et Poisson, et, en me basant sur ces calculs, je supposais à cette époque que le point d'ébullition de ce gaz devrait être situé au-dessous de $-264°$.

D'autres recherches sur la liquéfaction de l'hélium furent entreprises par Dewar en 1898 et décrites, entre autres, dans son travail : *Sur la liquéfaction de l'hy-*

(1) J'ai été aidé, dans ces recherches, par mon préparateur, M. le Dr J. Galimard, à qui je suis heureux d'exprimer ici tous mes remerciments.

(2) OLSZEWSKI, *Razpr. Akad. W. M. P., Krakow*, t. XXXVII, 1896, p. 262; *Wied. Ann.*, t. LIX, 1896, p. 184; *Bull. Intern. Acad. Cracovie*, 1896.

drogène et de l'hélium (¹). Dewar décrit ses essais de la manière suivante :

« Tous les gaz connus ont donc été maintenant condensés en liquides susceptibles d'être manipulés à leur point d'ébullition sous la pression atmosphérique. »

Ces citations nous indiquent que Dewar est arrivé dans son travail à des résultats qui sont en contradiction avec les conclusions de mes recherches.

Bien que j'aie alors douté des résultats des recherches de Dewar, je n'ai pas essayé de les rectifier, car l'installation imparfaite de mon laboratoire ne me permettait pas de contrôler ses expériences.

Et c'est ainsi que, pendant les trois années qui suivirent, l'hélium passa pour un gaz liquéfiable, et ce temps suffit pour que cette opinion se répandît partout et pénétrât dans les traités, où elle continuera probablement à se propager pendant de longues années, comme le fait s'est déjà produit pour de nombreuses recherches erronées relatives à la liquéfaction des gaz. Du reste, cette opinion a été rectifiée par Dewar lui-même. Il dit dans son travail (²) :

« Les expériences d'Olszewski et les miennes ont montré que l'hélium se condense plus difficilement que l'hydrogène et que la production de corps solides ou liquides en refroidissant l'hélium de Bath à la température de l'hydrogène bouillant ou solide n'est que partielle; » et un peu plus loin :

« Il résulte de cela que mon hélium contenait environ 7 pour 100 de néon, d'après les mesures de réfraction. »

Dans ses recherches ultérieures (³), Dewar emploie

(¹) J. Dewar, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, 1898, p. 145-154.
(²) J. Dewar, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, 1901, p. 423.
(³) J. Dewar, *Chem. News*, t. LXXXIV, 1901, p. 49-51.

l'hélium provenant de la même source de Bath qu'il purifie par la congélation à l'aide d'hydrogène liquide : il enferme le gaz préalablement comprimé à 80^{atm}-100^{atm} dans un tube en verre, le refroidit par l'hydrogène liquide ou solide et le soumet à une brusque détente. Au premier moment, on voit un brouillard formé par le dépôt d'un corps solide que Dewar considère comme du néon. Lorsque ce corps solide se fut déposé au fond du tube, les détentes successives ne provoquaient aucune trace de liquéfaction. Dewar n'indique pas les dimensions de son appareil.

En 1902, Travers et Jacquerod (1) exécutèrent une nouvelle série de recherches pour liquéfier l'hélium.

L'appareil qu'ils emploient se rapproche de celui de Cailletet; le diamètre intérieur de la partie inférieure du tube mesure 6^{mm}, tandis que la partie supérieure recourbée et tournée vers le bas n'avait que $0^{mm},5$ de diamètre. L'hélium, extrait de la clévéite et purifié à l'aide de l'hydrogène liquide, était exempt de néon.

Le gaz fut comprimé à 60^{atm} et refroidi ensuite à $20^{o},5$, 14° et 13° de température absolue. Dans ces conditions, ces savants n'ont pu constater aucune trace de liquéfaction.

Dans mes récentes recherches, je me suis servi de la même méthode que j'avais citée dans mon travail de 1896, et dont le principe ne diffère pas de celui de Dewar et de Travers et Jacquerod. La différence entre mes essais actuels et les précédents consiste dans l'emploi de l'hydrogène liquide ou solide comme moyen réfrigérant, dans les plus grandes dimensions de l'appareil et aussi dans la pression plus forte que j'ai imprimée à mon gaz avant la détente. Le tube qui sert à recevoir l'hélium avait dans

---

(1) M. W. TRAVERS et JACQUEROD, *Phil. Trans.*, t. CC. A, 1902, p. 177-179.

sa partie inférieure 26^{mm} de largeur et 360^{mm} de longueur; il pouvait donc contenir 80$^{cm^3}$ d'hélium, c'est-à-dire le triple de la quantité employée dans mes expériences antérieures. La partie supérieure capillaire du tube avait 1^{mm},5 de largeur; la pointe était recourbée vers le bas et se terminait par un tube élargi mesurant 12^{mm} de long et 3^{mm} de large.

L'hélium a été extrait de la thorianite, minerai nouveau découvert à Ceylan, et qui constitue, d'après Ramsay, la source la plus riche en ce gaz.

Je dois un échantillon de thoranite à l'amabilité de M. M. Coomaraswamy, directeur de l'Institut minéralogique de Ceylan. Le gaz a été obtenu en chauffant la thorianite avec du bisulfate de potasse d'après le procédé employé par Ramsay et Travers et purifié ensuite au moyen de la congélation par l'hydrogène liquide. La pureté du gaz ainsi obtenue a été contrôlée par la détermination de sa densité, ainsi que par l'analyse spectrale dans un tube de Plucker. La densité avant la deuxième congélation était de 3,99($o^2 = 32$); après la deuxième congélation, on a procédé directement aux essais de liquéfaction.

Le spectre donnait la ligne de l'hélium pur, sans mélange de lignes d'hydrogène. La partie du gaz solidifié à la première congélation a été recueillie séparément et soumise à l'examen spectral. Elle n'a donné que les lignes caractéristiques de l'azote.

Pour liquéfier ce gaz, je l'ai introduit dans l'appareil décrit ci-dessus; je l'ai refroidi au moyen d'hydrogène liquide, bouillant à la pression atmosphérique à — 252°,5 ainsi qu'au moyen d'hydrogène solide sous une pression de 50^{mm}(— 259°). Je n'ai pas diminué davantage la température ni la pression, car, dans ces conditions, l'hydrogène se transforme en une masse solide et opaque, ce qui rendait toute observation impossible. Un vase à vide non

argenté, renfermant environ 100$^{cm^3}$ d'hydrogène liquide, a été parfaitement adapté au tube d'hélium à l'aide d'un bouchon en caoutchouc enduit de vaseline; à la moindre imperfection de la fermeture, l'air pénètre dans l'appareil pendant la compression et produit en se solidifiant un trouble et une opacité dans toute la masse de l'hydrogène. L'hélium ainsi refroidi a été soumis à une pression de 180^{atm}. Je n'ai pas voulu pousser plus loin la pression à cause de la résistance du tube et pour ne pas diminuer le volume d'hélium, car, dans ce cas, le mercure qui fait fermeture aurait pénétré dans le capillaire refroidi par l'hydrogène et se serait solidifié en bouchant cette partie du tube, ce qu'il faut éviter dans ce genre d'expériences.

Lorsque l'hélium comprimé à 180^{atm} eut atteint la température de l'hydrogène environnant, il fut soumis à une détente lente ou brusque jusqu'à la pression atmosphérique. Cet essai fut répété plusieurs fois, et dans aucun cas on n'a pu constater l'apparition de la moindre trace de liquide ou même de brouillard, ce qui aurait pu indiquer un commencement de liquéfaction; on n'a pu observer non plus aucun dépôt d'un corps solide.

Des résultats négatifs de ces expériences, nous pouvons, en nous servant de la formule de Laplace et Poisson, calculer la température probable pendant la détente et en prenant comme température initiale (— 259°) ou 14° abs. et 180^{atm} comme pression initiale.

Pression initiale.	Température initiale.	Détente à	La température baisse à
180^{atm}	— 259° = 14° abs.	40^{atm}	— 265°,4 = 7°,6 abs.
180	— 259	20	— 267,2 = 5,8 »
180	— 259	10	— 268,6 = 4,4 »
180	— 259	5	— 269,7 = 3,3 »
180	— 259	1	— 271,3 = 1,7 »

Nous pouvons conclure que le point d'ébullition de

l'hélium se trouve probablement au-dessous de — 271°, et qu'il n'est éloigné que de 2° du 0 absolu.

Étant donnés ces résultats, nous ne pouvons pas, à l'heure actuelle, affirmer si l'on ne réussira pas plus tard à liquéfier l'hélium à l'état statique, car la probabilité de cette liquéfaction diminue à mesure que la température de l'ébullition approche du zéro absolu. Même, si l'on n'arrivait pas à le liquéfier, il sera quand même possible d'établir d'une autre manière si l'hélium est ou non un gaz permanent. Le résultat sera dans les deux cas d'un grand intérêt pour la Science.

SUR LA DISTILLATION DES CORPS SIMPLES;



PAR M. HENRI MOISSAN.

Dans l'ensemble de nos recherches sur la chimie des hautes températures, nous avons démontré, que telle réaction qui était limitée avec les procédés ordinaires de chauffage pouvait devenir complète, grâce au four électrique. C'est ainsi que les oxydes regardés autrefois comme irréductibles par le charbon, tels la silice, la zircone, l'alumine, l'oxyde d'uranium peuvent être réduits à la température du four électrique et nous donner soit le corps simple, soit sa combinaison avec le carbone.

Nous avons préparé ainsi des séries nouvelles de composés : les carbures, les siliciures, les borures et les azotures.

Un certain nombre de corps composés regardés jusqu'ici comme réfractaires, c'est-à-dire comme très stables à la température de 1500° à 1800°, ont été volatilisés, par exemple : la silice, la zircone et la chaux.

Dans d'autres cas, ces composés réfractaires se dissocient au four électrique avec facilité.

Ce phénomène se produit rapidement avec le pyrophosphate et le silicate de magnésium. Du reste, les carbures et les borures préparés au four électrique peuvent eux-mêmes se résoudre en leurs éléments lorsqu'on les maintient, pendant un temps suffisant, à une température très élevée. De telle sorte que la question de savoir s'il existe des corps réellement réfractaires était ramenée par suite des phénomènes de dissociation à l'étude de la distillation des corps simples.

Nous avons indiqué (¹), dès nos premières recherches, datant de 1892 et 1893, que plusieurs métaux pouvaient être volatilisés au four électrique. Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre et d'étendre ces expériences, afin de chercher à classer les points d'ébullition d'un certain nombre de métaux, en attendant que les physiciens puissent déterminer rigoureusement ces températures.

DISTILLATION DU CUIVRE.

La volatilisation de petites quantités de cuivre par la chaleur de l'arc électrique à la pression atmosphérique a déjà été obtenue par Despretz (²) en 1859, puis par Siemens et Huntington (³) en 1882. En 1905, MM. Krafft et Bergfeld (⁴) ont démontré que le cuivre entrait en ébullition dans le vide cathodique à 1600°.

L'expérience de la distillation du cuivre, à la pression atmosphérique, a été réalisée de la façon suivante : nous avons placé dans le creuset de notre four électrique 300^g de cuivre pur, coupés en fragments cylindriques de 2^{cm^3} environ de volume. Un tube de cuivre traversé par un courant rapide d'eau froide, ainsi que Deville l'avait fait dans ses expériences sur la dissociation, passait au milieu du four à quelques centimètres au-dessus du creuset et de l'arc. Il permettait de condenser rapidement une partie des vapeurs métalliques. Enfin, lorsque nous voulions recueillir une plus grande quantité de ces vapeurs, on perçait le couvercle du four et l'on disposait, au-dessus de cette ouverture, une cloche cylindrique en verre mince

---

(¹) H. MOISSAN, *Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation* (*Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1429).

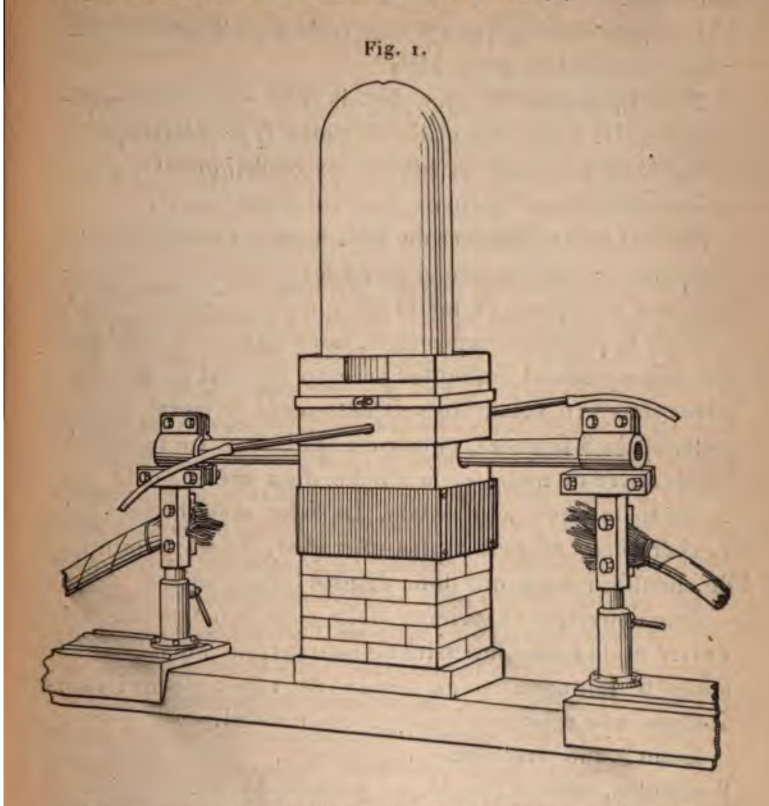
(²) DESPRETZ, *Expériences sur quelques métaux et sur quelques gaz* (*Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 362).

(³) W. SIEMENS and HUNTINGTON, *On the electric furnace* (*Chemical News*, t. XLVI, 1882, p. 163 et *Association britannique*, 1883).

(⁴) KRAFFT et BERGFELD, *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 254.

(*fig.* 1), ainsi que nous l'avons indiqué à propos de notre expérience sur la distillation de la silice [1].

Fig. 1.



Nous avons cherché à rendre le courant aussi constant que possible, dans nos expériences, en écartant plus ou moins les électrodes au fur et à mesure que l'atmosphère intérieure du four devenait plus conductrice par suite de l'abondante formation de vapeurs métalliques. Nous tenons à faire remarquer, à ce propos, que les électrodes cylindriques étaient terminées par des cônes de façon à

---

(1) H. MOISSAN, *Le four électrique*, 1897, p. 51; et H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. II, p. 457.

donner de la fixité à l'arc et que nous utilisions le courant alternatif.

Les expériences d'une même série sont donc suffisamment comparables entre elles.

Nous rappellerons que, depuis nos premières expériences, M. Féry, en utilisant notre four électrique, a indiqué, au moyen de sa lunette pyrométrique ([1]), que le point d'ébullition du cuivre était voisin de 2100°.

Suivant les expériences de MM. Krafft et Bergfeld, cette température déterminée d'après les points de vaporisation et d'ébullition du métal dans le vide serait de 2240°.

Dans la première expérience, nous avons chauffé 300^g de cuivre pendant 5 minutes avec un courant de 300 ampères sous 110 volts. On voit nettement le métal fondre, puis, après 3 minutes, entrer en ébullition. Le tube froid se recouvre de métal et la cloche d'un mélange de globules métalliques et d'oxyde. Le culot métallique, après l'expérience, ne pesait plus que 250^g. Après 5 minutes de chauffe, nous avons donc distillé 50^g de cuivre.

Une deuxième expérience, faite avec le même poids de cuivre et la même intensité de courant, ne nous a donné, après 6 minutes, qu'un résidu de 140^g; ce qui nous indique une volatilisation de 160^g de métal.

Enfin, une troisième expérience, d'une durée de 8 minutes, nous a fourni, en partant du même poids de cuivre et d'une même densité de courant, un résidu de 67^g, c'est-à-dire une volatilisation de 233^g de métal.

Si l'on examine le dépôt condensé sur le tube froid, on remarque que, en particulier dans la dernière expérience, il est formé d'un feutrage de filaments de cuivre de 5^{mm} à 7^{mm} d'épaisseur. L'aspect de ces derniers rappelle celui de l'argent filiforme. Ce feutrage présente,

([1]) Féry, *Détermination des points d'ébullition du cuivre et du zinc* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVIII, 1903, p. 428).

la loupe, des ramifications légères, brillantes et irisées, qui donnent à la masse l'aspect du velours. Certains de ces filaments ont l'aspect de feuilles de fougère dont les frondes seraient arrondies. Leur couleur varie du rouge au jaune et présente de beaux phénomènes d'irisation. La densité de ce cuivre distillé, lorsqu'on l'a traité par l'acide acétique pour enlever une petite quantité de chaux qui le souille, est de 8,16. Cette densité est plus faible que celle du cuivre fondu, ce qui tient à l'occlusion d'une petite quantité de gaz (1). D'après Kahlbaum, Roth et Siedler, la densité du cuivre distillé est de 8,932 (2). Notre échantillon donne, à l'analyse : cuivre 99,76 et ne renferme comme impureté qu'une très petite quantité de chaux et de graphite. La surface de cette masse poreuse s'altère plus rapidement à l'air humide que la surface polie du cuivre fondu. Mais ses propriétés chimiques, vis-à-vis du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique sont identiques à celles de la limaille de cuivre. Dès que ce métal est traité par l'acide azotique étendu, les irisations superficielles disparaissent aussitôt et la couleur rouge du cuivre apparaît.

La matière pulvérulente, qui s'est déposée en abondance sur la cloche de verre, est formée surtout d'oxyde de cuivre, de chaux vive et de sphérules noires. Par conséquent, la vapeur de cuivre, au contact de l'air, a brûlé rapidement en fournissant de petits globules d'oxydes noirs dont quelques-uns renferment encore au centre une très petite sphère de métal rouge.

Enfin, entre la surface du four et celle du couvercle, ainsi que sur les électrodes, on rencontre un grand nombre de petites gouttelettes de cuivre métallique d'un rouge

(1) Caron, *Comptes rendus*, t. LXIII, 1866, p. 1129.

(2) Kahlbaum, Roth et Siedler, *Ueber Metalldestillation und über destillierte Metalle* (*Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXIX, 1902, p. 177).

plus ou moins foncé. On trouve parfois quelques petites aiguilles déliées de cuivre ou de petits cristaux sans forme bien nette.

Le métal qui restait dans le creuset a fixé une très petite quantité de fer, de chaux et d'alumine provenant des impuretés des électrodes. Mais, ce qui est beaucoup plus important, ce métal contient du graphite.

Lorsque le courant vient d'être arrêté et que le cuivre est en pleine ébullition, si l'on sort le creuset du four et qu'on le laisse refroidir lentement, on voit bientôt apparaître une croûte qui flotte sur le cuivre en fusion. Dès que la solidification commence sur le pourtour, on voit nettement de petits cristaux de graphite sortir du métal, puis la masse en fusion se boursoufle et il se produit un abondant dégagement gazeux. Différents observateurs ont déjà appelé l'attention sur cette solubilité des gaz dans le cuivre liquide (1). Lorsque le culot métallique est complètement refroidi, si l'on a évité un accès trop rapide de l'air, on voit qu'il est recouvert d'une couche onctueuse de graphite comme ces fontes manganésées produites par un haut fourneau marchant en allure trop chaude. Ce graphite soit amorphe, soit cristallisé, séparé par un traitement à l'acide azotique étendu, puis lavé et séché, a une densité de 2,12. Sa température d'inflammation dans l'oxygène est de 680°. Il renferme comme impuretés du silicium de fer et du magnésium qui proviennent du creuset et des électrodes. Sa composition est la suivante : carbone 96,25 ; cendres 3,36 ; hydrogène 0,21. Les cristaux de graphite et les impuretés se sont concentrés entre les joints des cellules de métal, ainsi que M. Osmond l'a déjà observé dans des circonstances analogues.

En sciant ce culot de cuivre, puis en polissant sa section

(1) Caron, *De l'absorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion* (*Comptes rendus*, t. LXIII, 1866, p. 1129. — Hampe. *Chem. centr. Blatt*, t. V, p. 104).

et en l'examinant au microscope, on reconnaît qu'il renferme un grand nombre de petites cavités sphériques. Chacune de ces géodes est tapissée de cristaux noirs brillants, qui, séparés du métal par l'acide azotique, fournissent de l'oxyde graphitique en les traitant par le mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout donc le carbone et l'abandonne par le refroidissement sous forme de graphite.

Si l'on refroidit brusquement le culot de cuivre, encore à sa température d'ébullition dans l'eau froide, le métal, au moment de sa solidification, roche avec vivacité et l'intérieur du culot présente alors de grandes cavités remplies de graphite. La teneur en graphite était, au milieu du culot métallique, de 1,62 pour 100 et, sur le bord, de 1,58.

Nous ajouterons qu'en augmentant l'intensité du courant jusqu'à 800 ampères sous 110 volts et en prenant un creuset qui puisse contenir 8^{kg} à 10^{kg} de cuivre, il est facile d'en distiller plusieurs kilogrammes en quelques minutes.

En collaboration avec M. O'Farrelley [1], nous avons déjà fait remarquer que le point d'ébullition de l'étain était supérieur à celui du cuivre et que, de plus, à la température du four électrique, il existait un mélange de cuivre et d'étain dont la composition ne variait pas pendant l'ébullition. Ce mélange correspond sensiblement à l'alliage défini et cristallisé SnCu signalé par Stead [2].

DISTILLATION DE L'OR.

Pendant longtemps, l'or a été regardé comme un métal difficilement volatil. On ne pouvait l'amener à l'état de

(1) Moissan et O'Farrelley, *Sur la distillation d'un mélange de deux métaux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1659).

(2) E. Stead, *Microstructure of alloys* (*Journ. Chem. Industry*, t. XVII, p. 3).

vapeur que sous l'action de l'étincelle d'une forte batterie électrique. Cependant Robert Hare, en 1802, avait volatilisé une petite quantité d'or au moyen du chalumeau à oxygène et à hydrogène.

En 1893, nous avons démontré que l'or entrait en ébullition avec rapidité au four électrique et qu'il était facile de distiller 40g d'or en l'espace de quelques minutes (1). Depuis nos premières expériences, Schuller (2), puis Krafft et Bergfeld (3) ont établi que, dans le vide, l'or enfermé dans un tube de quartz fondu commence à se volatiliser vers 1070°.

Ces expériences ont été faites avec le dispositif décrit précédemment. Nous avons chauffé, dans un creuset, 150g d'or pur pendant 5 minutes 30 secondes, avec un courant de 500 ampères sous 110 volts et nous avons distillé ainsi 10g de métal.

Dans une deuxième expérience, faite avec le même poids de métal et la même intensité de courant, mais dans laquelle la durée de l'expérience était de 6 minutes 30 secondes, nous avons distillé 20g de métal.

L'or qui restait dans le creuset, après refroidissement, ne renfermait pas de calcium; il titrait 99,98 d'or. Sa surface extérieure présentait quelques cavités provenant des bulles gazeuses qui se dégagent au moment de sa solidification. Cette surface métallique était recouverte, sur certaines de ses parties, d'un voile noir formé de cristaux de graphite enchevêtrés. Les géodes présentaient une cristallisation confuse de l'or sous forme d'arborescences se

---

(1) H. MOISSAN, *Études de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique* (*Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1429).

(2) SCHULLER, *Distillationen in luftleeren Quarzgefässen Z. anorg. Chem.*, t. XXXVII, 1903, p. 69.

(3) KRAFFT et BERGFELD, *Ueber tiefste verdampfungs temperaturen von metallen im vacuum des Kathoden lichts* (*Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXVIII, 1905, p. 254).

coupant à angles droits. Tout autour du creuset, se trouvaient de petites gouttelettes métalliques jaunes provenant de la condensation des vapeurs du métal. La chaux fondue, qui était voisine du creuset, était colorée en jaune très pâle, mais ne renfermait que des traces d'or; il en est de même des cristaux de chaux qui se forment à une certaine distance. L'or distille avant le point d'ébullition de la chaux. C'est ainsi qu'un fragment de chaux fondue, voisin du creuset, est presque blanc, à peine teinté de jaune, tandis que la chaux frittée, qui se trouve près des électrodes et sur laquelle de très petits globules d'or se sont déposés, est plus colorée.

Sur le couvercle du four, ainsi que sur les électrodes, on rencontre une grande quantité de gouttelettes d'or. Lorsque ces gouttes métalliques sont un peu éloignées du creuset et se trouvent sur la chaux du four, elles sont entourées d'une auréole rouge qui se dégrade en une belle teinte d'un pourpre foncé.

Le tube de cuivre, traversé par un courant d'eau froide, qui est disposé au-dessus du creuset, est recouvert d'un feutrage jaune foncé à reflets pourpres. Examiné à la loupe, il est formé de légères ramifications jaunes et brillantes rappelant l'aspect du cuivre que nous avons décrit précédemment. Parfois on recueille de l'or filiforme, variété qui a été déjà obtenue par Margottet ([1]), par M. Liversidge ([2]) et que M. Ditte ([3]) a préparée en dessous du point de fusion de l'or, en chauffant une lame de e métal avec un mélange de chlorure et de pyrosulfate e sodium. La hauteur de ces filaments varie avec l'épaisur de la couche d'or condensée sur le tube froid. On

---

([1]) MARGOTTET, *Recherches sur les sulfures séléniures, et tellurures talliques* (*Ann. de l'École Normale*, 2e série, t. VIII, 1879, p. 247).
([2]) LIVERSIDGE, *On the origin of moss gold* (*R. Society of N.-S. les*, 6 septembre 1893).
([3]) DITTE, *Sur la cristallisati–n de l'or* (*Comptes rendus*, XXXI, 1900, p. 143).

rencontre aussi, dans les parties les plus voisines de ce tube froid, de très petits cristaux jaunes brillants et d'apparence cubique. Cet or est accompagné d'une petite quantité de chaux distillée et de graphite.

Ce mélange, débarrassé de la chaux par un traitement à l'acide acétique étendu, renferme de l'or tellement divisé que cette poussière reste en suspension dans l'eau en lui donnant, par transparence, une coloration verte.

Enfin, en recueillant la vapeur d'or condensée sur une cloche en verre mince, nous avons obtenu un dépôt d'une belle couleur pourpre formée d'un mélange de chaux et d'or distillé.

Ces expériences de la distillation de l'or ont été répétées dans un tube de charbon en plaçant le métal dans une nacelle de graphite. De même que dans l'expérience précédente, on voit nettement le métal fondre sous l'action de l'arc électrique, puis après 1 minute 30 secondes entrer en ébullition. La vapeur qui s'élève dans la nacelle rencontre la partie supérieure du tube qui est fortement chauffée, reste complètement transparente, puis vient se condenser sur les parties froides sous forme d'une véritable pluie de globules d'une extrême ténuité. Dans une de ces expériences, en chauffant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, nous avons distillé 17^{g} de métal. Dans la partie condensée, au milieu d'un grand nombre de sphérules métalliques, on rencontre quelques petits cristaux d'or. Le lingot, examiné avec soin après l'expérience, était encore recouvert de ce voile noir de graphite dont nous avons parlé précédemment.

Nous pouvons conclure de nos expériences que l'or est plus difficilement volatil que le cuivre. En chauffant, en effet, dans les mêmes conditions, ces deux métaux, on voit se produire l'ébullition dans un temps beaucoup plus court pour le cuivre que pour l'or. De plus, à la température de fusion de la chaux, l'or est déjà volatil.

Nous rappellerons que, d'après MM. Krafft et Bergfeld, la différence entre le commencement de la vaporisation et le point d'ébullition dans le vide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition dans le vide et la température d'ébullition à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'or, commençant à donner des vapeurs dans le vide à 1070° et bouillant dans le vide à 1800°, aurait 2530° comme point d'ébullition à 760^{mm}.

Les propriétés chimiques de l'or distillé sont les mêmes que celles de l'or martelé ou du métal fondu réduit en poudre fine. Son attaque, soit par l'eau régale, soit par l'eau de chlore, dépend de la ténuité de l'échantillon mis en expérience. Il en est de même de l'attaque par le fluor ou par un mélange d'acide sulfurique chaud et de permanganate de potassium. De telle sorte que l'or pulvérulent, produit par la condensation brusque de sa vapeur, ne nous a fourni aucune réaction capable d'indiquer l'existence d'une variété allotropique de ce métal.

Distillation des alliages d'or et de cuivre. — Les alliages d'or et de cuivre, étudiés jusqu'à la température de 1064°, forment des solutions homogènes en toutes proportions. La courbe de fusibilité de ces alliages a été donnée par Roberts-Austen [1].

Nous avons préparé un alliage de cuivre et d'or à 10 pour 100 de ce dernier métal. Nous en avons chauffé au creuset 100^g pendant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. Une partie du métal a été volatilisée; il ne restait, après l'expérience, qu'un culot de 77^g qui présentait la composition suivante : cuivre, 89,02; or, 11,33. Une autre expérience, faite dans un tube de charbon avec 39^g de l'alliage à 10 pour 100, nous a donné, après 5 minutes, un culot renfermant : or, 10,72 pour 100; cuivre, 89,09.

(1) Roberts-Austen, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVII, 1900, p. 105.

D'autres expériences ont été faites avec un alliage de 50 pour 100 d'or. Un culot de 46g, qui avait perdu 2g par distillation au creuset, renfermait pour 100, après l'ébullition, 50,22 d'or et 49 de cuivre. Une autre expérience, faite avec un lingot de 28g, à 50 pour 100, dans un tube de charbon pendant 7 minutes, nous a laissé 23g d'alliage renfermant 57,02 d'or et 42,81 de cuivre. Tous ces résultats sont concordants et nous remarquerons que la distillation des alliages de cuivre et d'or, à 10 et à 50 pour 100, nous fournit toujours la même conclusion : départ du cuivre en quantité beaucoup plus grande que pour l'or. Le cuivre est donc notablement plus volatil que l'or.

Alliages d'or et d'étain. — Les alliages d'or et d'étain présentent une grande complexité : Matthiessen (1), Heycock et Neville (2), Laurie (3), Maey (4) en ont étudié un certain nombre. La courbe de fusibilité de ces alliages jusqu'à 950° vient d'être établie par Rudolf Vogel (5).

Dans des expériences poursuivies en collaboration avec M. O'Farrelley (6), nous avons démontré que l'étain, qui a un point de fusion très bas, présentait un point d'ébullition très élevé.

Nous avons préparé un alliage homogène d'étain et d'or à 40 pour 100 de ce dernier métal. Nous en avons

---

(1) Matthiessen, *Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen* (*Pogg. Ann.*, t. CX, 1860, p. 190).

(2) Heycock et Neville, *On the freezing points of triple alloys of gold, cadmium and tin* (*Journ. chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 936).

(3) Laurie, *On the existence of a compound of gold and tin* (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXIII, 1892, p. 94).

(4) Maey, *Das spez. Volumen als Bestimmungs merkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen* (*Zeitschr. phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1901, p. 292).

(5) Rudolf Vogel, *Ueber Gold-Zinnlegierungen* (*Z. f. anorg. Chem.*, t. XLVI, 1905, p. 62).

(6) Moissan et O'Farrelley, *Sur la distillation d'un mélange de deux métaux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1659).

chauffé 200g dans un creuset pendant 3 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. D'abondantes vapeurs se sont dégagées; on les a recueillies sur le tube froid et sur les parois d'une cloche en verre mince. Après l'expérience, le culot pesait 185g et sa composition était la suivante: or 41,08; étain 59,72. Par distillation, l'alliage s'était enrichi en or, si bien que l'étain, quoique difficilement volatil, possède un point d'ébullition inférieur à celui de l'or.

Une deuxième expérience a été faite dans les mêmes conditions, mais pendant 4 minutes; il ne restait, dans le creuset, que 149g de métal qui avaient pour composition: or 45,90; étain 53,80. Ici encore l'étain a distillé plus rapidement que l'or.

Pourpre de Cassius. — Il est assez curieux de remarquer que la poudre condensée, soit sur le tube, soit sur la cloche, possède la même couleur pourpre que les auréoles qui entouraient les petits globules d'or condensés sur la chaux du four électrique à une certaine distance du creuset. Cette auréole pourpre était de l'oxyde de calcium anhydre coloré par de l'or. C'est un nouveau pourpre préparé par volatilisation de l'or et par fixation de sa vapeur sur la chaux.

Mais revenons à notre distillation de l'alliage or et étain. Lorsque le mélange de vapeurs d'or et d'étain sort à l'état gazeux du couvercle du four électrique, l'étain brûle au contact de l'air et donne de l'oxyde d'étain intimement mélangé à la vapeur d'or sur laquelle l'air atmosphérique n'a pas d'action. La substance, recueillie sur la cloche, possède la composition suivante:

SnO^2 : 49,15; CaO : 36,93; Au : 9,90.

Cette composition, variable pour chaque expérience, dépend de la quantité de chaux et de métaux volatilisés dans notre four électrique. Mais cette substance possède

les propriétés du pourpre de Cassius, et, débarrassée de la chaux par un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, elle donne, sur les couvertes de la porcelaine, la coloration bien connue.

Cette nouvelle méthode de préparation nous a permis, en volatilisant de l'or en présence de différents oxydes, d'obtenir des pourpres variés.

L'alumine fondue avec de l'or, au four électrique, se colore en rose pâle et, par distillation du mélange, puis par condensation des vapeurs, on obtient un pourpre plus ou moins foncé. L'or en excès, restant au milieu de l'alumine fondue et qui a filtré au travers de cet oxyde, présente des cristaux très nets en octaèdres réguliers.

De même la magnésie fondue est colorée par l'or en violet et la condensation du mélange de vapeurs d'oxyde et de métal donne un pourpre foncé d'une teinte orangée.

La zircone fondue se colore aussi en rose ou en violet au contact de la vapeur d'or et, distillée au four électrique, fournit d'abord de la zircone blanche et bientôt un pourpre lilas.

La silice fond avant le point d'ébullition de l'or, de sorte que l'or liquide, à cause de sa densité, tombe dans la silice fondue. Aussitôt que le métal entre en ébullition, un boursouflement de toute la masse pâteuse se produit. Certains fragments intérieurs de silice ont pris une teinte violette, tandis que la partie supérieure fondue est colorée en jaune pâle et contient de petits globules d'or. La vapeur, condensée sur la cloche de verre, fournit un pourpre très fin et de belle couleur.

Ces expériences confirment les idées de Debray sur la constitution du pourpre de Cassius (¹). Ce savant avait indiqué que ce pourpre ne formait pas une combinaison

---

(¹) Debray, *Note sur le pourpre de Cassius* (*Comptes rendus*, t. LXXV, 1872, p. 1025).

définie, mais n'était qu'une laque d'étain colorée par de l'or en poudre très fine.

Solubilité du carbone dans l'or, à son point d'ébullition. — Nous avons déjà fait remarquer que, dans les expériences précédentes, lorsque l'or était maintenu en pleine ébullition dans un vase de charbon, la surface du métal après refroidissement était souvent recouverte d'une couche de graphite. Il semblait donc qu'à haute température, ce métal pût dissoudre une certaine quantité de carbone. Pour nous en assurer, nous avons maintenu 150^g d'or en pleine ébullition dans un creuset de charbon, et nous avons plongé le tout dans l'eau froide. Dans ces conditions, on voit, au moment de sa solidification, des gaz sortir du culot métallique, puis, si l'on examine ce culot refroidi, on trouve à la partie supérieure, dans quelques géodes creusées par le départ des gaz, une petite quantité de cristaux hexagonaux de graphite qu'il nous a été facile de caractériser par leur transformation en oxyde graphitique et pyrographitique. La grande différence de densité entre le graphite et l'or explique le départ des cristaux de carbone et fait comprendre pourquoi ils se rencontrent toujours à la partie supérieure du lingot.

Enfin, en attaquant le métal par l'eau régale, il nous est resté une petite quantité de cristaux de graphite dont certains étaient tellement ténus qu'ils possédaient le mouvement brownien.

SUR L'ÉBULLITION DE L'OSMIUM, DU RUTHÉNIUM, DU PLATINE, DU PALLADIUM, DE L'IRIDIUM ET DU RHODIUM.

La méthode industrielle, employée aujourd'hui pour la séparation des différents métaux de la famille du platine, est à peu de chose près celle qui a été indiquée par Wollaston (¹) ; mais la fusion du platine dans un four en

(¹) Wollaston, *Transactions philosophiques*, 1819 et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XLI, 1829, p. 403.

chaux au moyen d'un chalumeau alimenté par le gaz d'éclairage et l'oxygène, fusion indiquée par Deville et Debray ([1]), a rendu très facile le travail du platine et de ses alliages. Cette méthode a permis de fondre le platine en évitant la présence du silicium et d'étudier aussi la fusion et la volatilité des différents métaux de cette famille. Ces savants ont ainsi reconnu que le palladium était plus fusible que le platine, et que le rhodium et l'iridium ([2]) pouvaient être fondus dans les mêmes conditions, bien qu'avec plus de difficulté. Nous tenons à rappeler, pour montrer l'importance de ce procédé, qu'il a permis d'obtenir les nombreux échantillons en platine iridié préparés par la Commission internationale du mètre.

Depuis les recherches de Deville et Debray, Joly et Vèzes ([3]) ont pu fondre l'osmium considéré longtemps comme infusible, grâce à l'emploi de l'arc électrique. De même Joly ([4]) a obtenu la fusion du ruthénium, et il a remarqué que, dans les conditions où il était placé, la volatilisation était insignifiante.

La température, fournie par le chalumeau oxhydrique, a été impuissante pour fondre ces deux métaux. C'est qu'en effet, lorsqu'il s'agit de métaux réfractaires facilement oxydables, comme l'osmium ou le ruthénium, le chalumeau oxhydrique ne pouvait plus être employé.

La combustion de l'hydrogène dans l'oxygène fournit de la vapeur d'eau, c'est-à-dire un milieu oxydant qui intervient dans un grand nombre de réactions. Au contraire, lorsque l'on emploie un arc électrique puissant, au milieu d'un four en chaux, il se dégage d'une façon constante des

---

([1]) DEVILLE et DEBRAY, *Du platine et des métaux qui l'accompagnent* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVI, 1859, p. 385).

([2]) DEVILLE et DEBRAY, *De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXI, 1861, p. 5).

([3]) JOLY et VEZES, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 577.

([4]) JOLY, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 577.

torrents d'hydrogène, de vapeurs de calcium, une certaine quantité d'oxyde de carbone et l'on obtient ainsi un milieu réducteur. De plus, la température de l'arc, étant beaucoup plus élevée que celle du chalumeau oxhydrique, nous permettait de poursuivre plus loin cette étude.

Osmium. — 100^g d'osmium ont été placés dans le creuset en charbon de notre four électrique en présence d'un tube froid qui servait à condenser les vapeurs métalliques. La première expérience a été faite avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant une durée de 4 minutes. Sur le tube froid, on a recueilli une très petite quantité d'osmium distillé sous forme de gouttelettes, mais les fragments métalliques, disposés dans le creuset, n'ont pas pris l'état liquide; la partie supérieure de ces fragments était simplement arrondie par un commencement de fusion. La même expérience a été répétée avec un courant de 600 ampères pendant 5 minutes. La fusion du métal est partielle, mais une partie notable a été volatilisée et il en a distillé 16^g,5.

Cette expérience est reprise avec 150^g d'osmium, sur lequel on a fait agir l'arc fourni par un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Dans ces conditions, l'osmium a été entièrement fondu, est entré en ébullition et l'on en a volatilisé 29^g. Le métal restant dans le creuset présente l'aspect d'une fonte brillante, est cassant et renferme des cristaux très nets de graphite. L'analyse de cet osmium nous a donné pour 100: graphite 3,89 et 3,97. En cassant ce métal, on trouve à l'intérieur de quelques géodes des chapelets de petits octaèdres microscopiques de forme très régulière.

Cette expérience a été répétée sur un échantillon de 16^g placé dans une nacelle de graphite au milieu d'un tube de charbon, chauffé dans notre four électrique. La fusion et l'ébullition de l'osmium se sont produites avec la même netteté.

Sur le tube froid, on a recueilli de nombreuses gouttelettes dont la surface est tantôt brillante et tantôt bleutée, et enfin des lames cristallines présentant souvent la forme de petits cubes.

Cet osmium renfermait une petite quantité d'or qui a été volatilisée dès le début de l'expérience et qui nous a donné, au contact de la chaux, la couleur pourpre indiquée précédemment.

Ruthénium. — 150^g de ruthénium ont été placés dans notre creuset et chauffés pendant 3 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts. Le métal a parfaitement fondu, puis est entré en ébullition et 16^g,5 ont été distillés. Le culot métallique renferme, après l'expérience, 4,8 pour 100 de graphite. Autour du creuset, dans la chaux fondue, on trouve de nombreuses gouttelettes et quelques petites masses grises irisées formées de cristaux microscopiques. Certains de ces cristaux présentent nettement l'apparence de trémies cubiques. Quelques fragments un peu plus gros, dont les contours sont fondus, présentent l'aspect des pépites de platine.

Une autre expérience, dans laquelle on a chauffé 150^g de ruthénium pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, nous a donné une volatilisation de 10^g.

Le métal, condensé sur le tube froid et séparé de la chaux volatilisée par un traitement à l'acide acétique, fournit de nombreuses sphérules ayant l'aspect du vieil argent et quelques lamelles minces recouvertes de cristaux microscopiques. La chaux fondue est colorée en gris et même en noir par la vapeur de ruthénium et, sur les électrodes, on recueille des globules métalliques, d'un rouge vineux et une poudre noire qui ne renferme pas d'azote. L'ébullition de ce métal est plus difficile à obtenir que celle du platine : son point d'ébullition est compris entre celui de ce dernier métal et celui de l'osmium.

Platine. — Nous avons eu déjà l'occasion de démontrer que le platine, chauffé dans notre four électrique, entrait facilement en ébullition. Dans une première expérience au sujet de la préparation du graphite foisonnant, nous avons amené, en quelques minutes, 400g de platine à l'ébullition avec un courant de 450 ampères sous 60 volts ([1]). Dans d'autres expériences sur quelques propriétés de la chaux en fusion, 50g de platine ont été portés à l'ébullition au milieu de la chaux fondue ([2]).

150g de platine ont été chauffés dans notre creuset avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes : 12g ont été volatilisés. La même expérience, répétée avec le même poids de ce métal pendant 6 minutes 30 secondes, nous a donné une volatilisation de 19g. Cette ébullition du platine, que nous avons répétée dans des conditions très variées, se fait toujours avec une grande régularité. Le métal liquide distille avec la même facilité que l'eau portée à 100°.

Après refroidissement, le platine restant dans le creuset renferme du graphite foisonnant, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Le métal présente des géodes provenant de dégagements gazeux et quelques-unes sont tapissées de petits cristaux métalliques.

On rencontre souvent, sur les parois graphitées du creuset, une couche grise de petits globules et de petits cristaux cubiques microscopiques. La matière condensée sur le tube froid, après traitement par l'acide acétique étendu, fournit de nombreuses gouttelettes et parfois de petites lamelles brillantes cristallines.

La chaux fondue qui entoure le creuset est colorée en gris foncé et les parois du four présentent des gouttes plus ou moins grosses ayant l'aspect de pépites possédant

---

([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 608.
([2]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 136.

des pointements cristallins dont les extrémités sont arrondies. Certaines de ces gouttes présentent l'apparence d'une matière pâteuse en voie de cristallisation.

Palladium. — Ce métal, qui a été fondu par Deville et Debray au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et à air, a été volatilisé par eux au chalumeau oxhydrique.

23^g de palladium ont été chauffés au moyen d'un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 2 minutes. Le métal entre rapidement en fusion, puis en ébullition et 3^g,2 ont été volatilisés avec la plus grande facilité. Le métal restant dans le creuset a été saturé de carbone et sa surface est recouverte de cristaux de graphite. Autour du creuset et dans le four, la chaux est colorée en noir; elle contient à une certaine distance du creuset de nombreuses sphères métalliques présentant souvent l'aspect d'un amas de cristaux. On rencontre aussi dans ces sphérules des géodes remplies de petits cristaux. Enfin, sur le tube froid, après traitement par l'acide acétique, on obtient une poussière noire très ténue, de nombreux globules et des cristaux microscopiques.

Dans une autre expérience, 150^g de palladium ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères. Le métal fond rapidement, mouille la paroi de charbon, dissout du carbone et enfin entre en ébullition tranquille. La vapeur vient se condenser sur le tube froid et sort par les cavités qui donnent passage aux électrodes. Il s'est volatilisé, dans cette expérience, 9^g,63 de palladium. La chaux fondue qui se trouve à une certaine distance du creuset est colorée en noir.

Si l'on sort du four électrique un culot de 150^g de palladium liquide saturé de carbone et qu'on le laisse refroidir, du graphite monte à la surface et la recouvre de cristaux lamelleux superposés. Puis, lorsqu'une croûte solide s'est formée, on entend des craquements secs, la surface du métal se fendille et il sort çà et là des gouttes

brillantes de métal fondu et des champignons cristallins plus foncés. La surface du métal possède une couleur verte à reflets irisés et présente des dendrites à angles droits et des cristallisations confuses.

Sur le tube, on trouve un feutrage de très petits cristaux, mélangé de sphérules métalliques.

Iridium. — 150g de métal ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Dès qu'il est liquide, le métal mouille le creuset, dissout du carbone, puis distille régulièrement. En 5 minutes on a distillé 9g d'iridium. Par refroidissement, il roche et fournit un métal dur qui, cependant, se lime assez bien. La surface du métal est parfois cristalline et présente en quelques points de l'iridium filiforme. Il contient 2,80 pour 100 de graphite et se brise sous le choc.

Nous avons recueilli sur le tube froid une couche métallique de couleur bleue, formée de gouttelettes et de cristaux microscopiques.

Rhodium. — La première expérience de distillation de ce métal a été faite dans un four à tube de charbon. 5g de rhodium étaient placés dans une nacelle de graphite et un tube de cuivre, traversé par un courant d'eau, était disposé au-dessus de cette nacelle suivant l'axe même du tube de charbon. La partie inférieure du tube était chauffée extérieurement par l'arc électrique dans notre four en chaux. On a chauffé pendant 1 minute 30 secondes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, mais les conditions de la chauffe ne sont plus comparables à celles des expériences précédentes. Après 30 secondes de chauffe, le métal était fondu, entrait en ébullition et l'on voyait des vapeurs bleues se déposer sur le tube froid. Après l'expérience, on recueille sur le tube un métal brillant à reflets parfois bleutés, recouvert d'un amas de fines gouttelettes et de petits cristaux prismatiques. Autour de la nacelle, et sur la paroi du tube de charbon, on trouve aussi de petits groupes confus de cristaux.

150^{g} de rhodium ont été chauffés avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 4 minutes. Le métal a fondu, puis est entré en ébullition. Il a distillé 4^{g} de rhodium. Mais, avant la fin de l'expérience, le creuset s'est cassé et le métal liquide a coulé dans la chaux fondue. Ce rhodium a été affiné et a fourni un métal brillant qui se limait avec facilité. A la surface du lingot, se rencontraient quelques cristaux et du rhodium filiforme.

La même expérience a été répétée sur 150^{g} de métal et a fourni une distillation de 6^{g},1 de rhodium. Le culot renfermait alors 2,19 pour 100 de graphite. Le métal condensé sur le tube froid présentait une surface chagrinée, formée par un feutrage de très petits cristaux mélangés de globules plus brillants.

Enfin 150^{g} de rhodium ont été chauffés avec le même courant pendant 5 minutes et ils ont perdu par distillation 10^{g},2. Dans cette dernière expérience le bas du lingot métallique fondu était recouvert de fines aiguilles de métal cristallisé.

Le Tableau suivant résume les expériences comparables de nos recherches sur l'ébullition des métaux de la famille du platine :

	Poids.	Temps.	Ampères.	Volts.	Métal distillé.
	g	min.			
Osmium....	100	4	500	110	0
	100	6	500	110	16,5
	150	5	700	110	29
Ruthénium.	150	5	500	110	10
Platine.....	150	5	500	110	13
Palladium..	150	5	500	110	9,6
Iridium	150	5	500	110	9
Rhodium...	150	5	500	110	10,2

En terminant l'exposé de cette étude il nous reste un devoir agréable à remplir, celui de remercier M. G. Matthey, de Londres, qui a eu la bienveillance de mettre à *notre disposition* les échantillons coûteux de ces métaux

rares. Notre étude n'a été possible que grâce à son aimable intervention.

ÉBULLITION ET DISTILLATION DU NICKEL, DU FER, DU MANGANÈSE, DU CHROME, DU MOLYBDÈNE, DU TUNGSTÈNE ET DE L'URANIUM.

Nous avons étendu nos recherches sur la distillation des corps simples aux métaux de la famille du fer.

Nickel. — 150g de métal pur ont été chauffés dans notre four électrique pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. La distillation commence après 1 minute et les vapeurs sortent en abondance par les ouvertures qui laissent passer les électrodes. Après l'expérience, on recueille sur le tube froid un enduit métallique qui a moulé exactement les stries d'étirage du tube de cuivre. La surface interne de ce dépôt est brillante, tandis que la surface externe est grise. Examiné au microscope, le nickel distillé est formé d'un amas de très petits cristaux qui, lorsque la couche atteint une certaine épaisseur, forme des arborescences dont les pointements sont terminés par de fines gouttelettes. Cette structure tient à la rapidité de l'opération qui, en juxtaposant ces petits cristaux, finit par former des groupements dont l'extrémité fond sous le rayonnement intense de l'arc. Lorsque la distillation est rapide, le dépôt métallique est mélangé d'une certaine quantité de chaux. Tout autour du creuset, on rencontre de nombreuses gouttelettes métalliques dont quelques-unes contiennent des géodes tapissées intérieurement de petits cristaux.

La quantité de métal distillé a été de 56g en tenant compte du poids de carbone fixé par le nickel. Dans une autre expérience, 200g de métal ont été chauffés avec le même courant pendant 9 minutes et, dans ce laps de temps, la distillation du métal a été totale.

Fer. — La distillation du fer, qui a été réalisée dans un très grand nombre d'expériences, présentait une nouvelle

difficulté. En effet, aussitôt que le fer carburé, chauffé dans un creuset de charbon, est amené à l'état liquide, il dissout une grande quantité de gaz, ainsi que l'ont établi un grand nombre d'expérimentateurs. Un peu avant son point d'ébullition, ces gaz, en se dégageant tumultueusement, fournissent une effervescence très vive qui projette le métal sous forme de nombreuses gouttelettes.

On peut se rendre compte de ce phénomène en plaçant dans une nacelle, au milieu d'un tube de charbon traversant le four électrique, un lingot de fer d'une cinquantaine de grammes. On chauffe ensuite, avec un arc électrique, le dessous du tube avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant quelques minutes. Le métal fond rapidement; la fonte mouille la nacelle de charbon et forme un bain liquide à surface parfaitement horizontale. Mais, après quelques instants, sa température continuant à s'élever, quelques bulles de gaz viennent crever à sa surface, puis une projection abondante de gouttelettes se produit et enfin, vers la troisième minute, le liquide restant se maintient en ébullition tranquille. Nous avons repris cette expérience en opérant avec 150^g de fer pur, placé dans notre creuset et, en multipliant les expériences, nous avons cherché, en chauffant avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, quelle quantité de métal était projetée au moment de ce dégagement brusque de gaz.

Les culots métalliques, pesés après le départ des gaz, nous ont donné les chiffres suivants :

1.	2.	3.	4.	5.
107^g	100^g	109^g	105^g	99^g

En moyenne, nous pouvons donc admettre que le culot restant après ce rapide dégagement de gaz, produit dans les circonstances identiques, pèse environ 104^g.

Si, maintenant, nous prenons 150^g de fer et que nous distillions, pendant 5 minutes, avec un courant de

même intensité que précédemment, le culot restant ne pèse plus que 90g. Ce qui nous donne un minimum de métal distillé d'environ 14g. Nous aurons l'occasion du reste de revenir sur ce sujet dans de prochaines recherches à propos de la solubilité du carbone dans le fer.

Lorsque l'on veut distiller du fer, on peut aussi diminuer cette effervescence en portant lentement la fonte de son point de fusion à son point d'ébullition.

Après cette distillation, on recueille sur le tube froid un feutrage de petits cristaux brillants, d'un gris clair, qui ne tardent pas à s'agglomérer si la chauffe se prolonge. Le métal distillé se moule sur le tube et en épouse complètement la forme. On rencontre parfois, au milieu du produit distillé, des faisceaux de lamelles accolées comme soudées par la base et présentant l'aspect de fuseaux. Nous avons rencontré aussi des impressions carrées et un octaèdre qui paraissait formé de cristaux empilés, mais le plus souvent ces formes sont très vagues, car la condensation de la vapeur est beaucoup trop rapide pour permettre une cristallisation régulière. De plus, aussitôt que l'expérience est un peu longue, la chaux distille en même temps que le fer se condense sur le tube, puis fond sous l'action de la chaleur rayonnante et agit sur le métal. Enfin, lorsque le calcaire qui forme le four contient des sulfates, le métal distillé renferme une petite quantité de sulfure de fer.

Dans une autre série d'expériences, nous avons chauffé 825g de fonte pendant 20 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts; dans ces conditions, nous avons distillé 400g de fer.

Manganèse. — Jordan (1) a démontré depuis longtemps que le manganèse était volatil à la température des hauts fourneaux et nous avons fait voir, à propos de la préparation du carbure de manganèse (2), que ce métal

(1) Jordan, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 752.
(2) Moissan, *Le four électrique*, p. 327.

pouvait être distillé avec une grande facilité dans notre four électrique.

150g de fonte de manganèse à 2 pour 100 de carbone, préparés au préalable au four électrique, sont chauffés pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Après l'expérience et d'après le poids du culot restant et sa teneur en carbone, il a distillé 80g de manganèse. Le métal qui reste dans le creuset présente une surface onctueuse, recouverte de graphite et sur laquelle se rencontrent de grosses gouttes de fonte de manganèse à cassure cristalline et d'apparence métallique. Sur le tube froid, on a recueilli un dépôt métallique formé d'un amas de petits cristaux à facettes brillantes et de petites masses cristallines rayonnées. Autour du creuset, la chaux fondue a fourni, au contact du métal, des réactions secondaires avec formation de protoxyde de manganèse comme nous l'avons démontré antérieurement.

Lorsque l'on emploie du manganèse préparé par le procédé de Goldschmidt, complètement exempt de carbone, mais renfermant de 4 à 5 pour 100 de silicium, la fusion et l'ébullition se produisent à des températures plus basses. Ces fontes siliciées présentent, comme la fonte carburée de fer, une ébullition tumultueuse.

Chrome. — 150g de chrome ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts.

Le tube froid était recouvert en partie d'une couche verte formée par un mélange de chaux, d'oxyde double de calcium et de chrome et de métal en petits cristaux. Certaines parties, après traitement à l'acide acétique étendu, nous ont présenté de très petits cristaux d'apparence cubique. Mais, aussitôt que la croûte est un peu épaisse, la chaux distillée est fondue et réduite par le métal. La fonte qui reste dans le creuset est formée de carbure de chrome à cassure cristalline; 33g de chrome ont été distillés dans cette expérience.

Molybdène. — La distillation du molybdène est plus difficile à obtenir que celle des métaux précédents. En chauffant 150^g de molybdène métallique dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, le métal n'était même pas fondu. L'expérience a été répétée avec le même poids de métal en employant un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Après refroidissement, on a reconnu que le métal avait bien fondu, mais qu'il pesait le même poids que précédemment. Sur le tube froid, nous n'avons recueilli qu'une faible couche de chaux distillée.

L'expérience a été reprise avec 150^g de fragments de molybdène que l'on a chauffés pendant 20 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts.

Dans cette expérience, il a distillé 56^g de molybdène.

La fonte qui restait dans le creuset après l'expérience était formée de carbure de molybdène à cassure brillante et cristalline. Pour examiner le résidu qui se trouve sur le tube froid, on l'a traité par l'acide acétique dilué pour le débarrasser de l'excès de chaux qui a distillé en même temps que le métal. Dans le résidu, on a trouvé quelques rares cristaux, dont quelques-uns présentaient l'apparence d'octaèdres et de cubes et quelques fragments métalliques hérissés de très petits cristaux.

Autour du creuset, on rencontrait des aiguilles de carbure de molybdène et sur les électrodes quelques gouttes métalliques qui, pendant le refroidissement s'étaient recouvertes d'un feutrage de cristaux d'acide molybdique.

Le molybdène fondu dissout, comme le fer, une grande quantité de gaz qu'il abandonne au moment de son ébullition.

Tungstène. — Lorsque l'on chauffe 150^g de tungstène pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, ce métal, de même que le molybdène, n'est pas amené à l'état liquide.

Nous avons chauffé 150g de tungstène pendant 20 minutes avec un courant de 800 ampères sous 110 volts. A cette température élevée, le métal est bien entré en ébullition, mais nous n'en avons distillé que 25g.

Le point d'ébullition du tungstène est le plus élevé de tous les métaux de la famille du fer et de tous ceux que nous avons étudiés jusqu'ici.

Le culot métallique restant après l'expérience était formé de carbure de tungstène. Le tube froid était recouvert d'un enduit blanc qui, traité par l'acide acétique étendu, nous a fourni de petits fragments métalliques brillants dont certains présentent des angles droits et des faces cristallines très nettes. D'autres globules, recueillies dans la chaux fondue, nous ont présenté des géodes remplies de petits cristaux qui, au microscope, paraissent cubiques.

Uranium. — 150g de ce métal, chauffés dans un creuset de charbon avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes, ont été amenés à l'état de fusion sans perdre de poids. On a répété la même expérience en chauffant pendant 5 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts. Dans ces nouvelles conditions, l'uranium a d'abord fondu, puis est entré en ébullition et il en a distillé 15g. La fonte restant dans le creuset présentait tous les caractères du carbure d'uranium. Sur le tube froid, nous avons obtenu un feutrage de petits cristaux formant une mince lame métallique qui recouvre le tube de cuivre et en a pris la forme.

Dans une autre expérience, on a chauffé 200g de métal pendant 9 minutes avec un courant de 900 ampères sous 110 volts. Après 4 minutes, on a vu d'abondantes vapeurs se dégager aux électrodes et brûler au contact de l'air en fournissant des gerbes d'étincelles.

On a constaté, après le refroidissement, que le creuset était vide et que tout le métal avait distillé.

Un certain nombre des expériences que nous venons de décrire sont résumées dans le Tableau suivant, qui montre bien la différence des points d'ébullition des métaux de la famille du fer :

	Poids.	Temps	Ampères.	Volts.	Métal distillé.
	g	min			g
Nickel	150	5	500	110	56
	200	9	500	110	200
Fer	150	5	500	110	14
	825	10	1000	55	150
	800	20	1000	110	400
Manganèse.	150	3	500	110	38
	150	5	500	110	80
Chrome....	150	5	500	110	38
Molybdène.	150	10	700	110	0
	150	20	700	110	56
Tungstène .	150	20	800	110	25
Uranium...	150	5	500	110	0
	150	5	500	110	15
	200	9	900	110	200

DISTILLATION DES MÉTALLOÏDES.

Nous avons établi depuis longtemps que, parmi les métalloïdes réfractaires, le bore et le carbone, chauffés à la haute température du four électrique et à la pression atmosphérique, passaient de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide. Au contraire, parmi les métalloïdes, le titane, que nous avons pu préparer au four électrique (1), prend, à cette haute température, l'état liquide. Nous avons démontré que, préparé par cette méthode nouvelle, le titane renfermait encore un minimum de 2 pour 100 de carbone.

Volatilisation du titane. — Nous avons utilisé, dans ces expériences, le dispositif décrit antérieurement et sur lequel nous ne reviendrons pas. 500g d'une fonte de titane,

(1) H. Moissan, *Préparation et propriétés du titane* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IX, 1896, p. 229).

préparés au four électrique et renfermant 3,2 pour 100 de carbone, ont été chauffés au four électrique avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Le titane ne fournit de vapeur qu'à partir de la quatrième minute. Après l'expérience, le creuset renferme une masse dont la partie supérieure a été nettement fondue, mais qui n'a pas conservé l'horizontalité d'une surface liquide. Le carbure de titane fondu avait grimpé le long des parois sous forme d'une masse pâteuse qui tendait à retomber au milieu du creuset. La surface de ce carbure présente une couleur jaunâtre et est recouverte d'une couche fondue d'acide titanique. Au-dessous, la cassure laisse voir le carbure d'aspect brillant et les fragments qui se trouvent au fond du creuset sont soudés les uns aux autres et incomplètement fondus. D'après le poids de la fonte de titane qui reste dans le creuset, et d'après la quantité de carbone qu'elle contient, nous n'avons distillé que 9g de ce métalloïde.

Tout autour du creuset et sur la chaux du four, on rencontre un abondant dépôt jaune d'un azoture de titane. La même substance va se trouver aussi sur les électrodes. La chaux, qui a été fondue à l'intérieur du four, est colorée en jaune beaucoup plus clair.

Sur le tube froid, on trouve un dépôt brillant d'apparence métallique reproduisant exactement la forme du tube et mélangé, çà et là, de chaux plus ou moins colorée en jaune pâle. L'examen de cette matière, au microscope, surtout lorsqu'elle est fortement éclairée par un rayon de soleil, montre qu'elle est formée de petits cristaux de titane, de cristaux jaunes d'azoture et de chaux soit amorphe, soit cristallisée. Sur les parties du tube voisines des orifices du four, on rencontre aussi de petits cristaux bleus de protoxyde de titane. La formation d'azoture de titane ne doit pas nous surprendre étant donnée la facilité avec laquelle le titane fixe ce métalloïde. On sait, en effet,

qu'une des grandes difficultés de la préparation du titane consiste dans sa puissante affinité pour l'azote et pour l'oxygène. A côté de ces lames minces de titane, on rencontre aussi de petites sphères de ce corps simple qui sont, le plus souvent, recouvertes d'une couche de chaux. En les traitant par l'acide acétique étendu, on voit que ces sphérules sont parfois hérissées de petits cristaux.

Nous avons répété l'expérience précédente avec 150^g de titane carburé dans les mêmes conditions de temps et de courant. Nous avons obtenu une distillation de 11^g de titane, ce qui est comparable à l'expérience précédente. Une autre expérience, d'une durée de 6 minutes, nous a donné une volatilisation de 17^g.

Pour obtenir une distillation abondante, nous avons employé un courant plus intense. 300^g de titane ont été chauffés pendant 7 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 55 volts. Les vapeurs apparaissent après 3 minutes et elles sont abondantes à la cinquième minute. Le tube froid a été recouvert d'une croûte épaisse formée de chaux et de titane distillés. Les fragments de titane, placés dans le creuset, ont été complètement fondus, mais la masse du carbure, après refroidissement, présente encore une surface qui n'est pas horizontale comme pourrait la fournir une masse pâteuse de verre soulevée par de grosses bulles de vapeurs. Dans cette expérience, nous avons distillé 110^g de titane.

Le mélange de titane et de chaux, condensé sur le tube froid, a été traité par l'acide acétique étendu pendant 48 heures, de façon à dissoudre la presque totalité de la chaux. Ce titane s'attaque lentement par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. De même l'acide azotique et l'acide sulfurique à chaud ne l'attaquent qu'avec difficulté. Ce titane se combine au chlore à la température de 340°, tandis que la fonte de titane, réduite en poudre très fine, devient incandescente dans le chlore à + 350°. Le titane

distillé brûle dans l'oxygène au rouge sombre. L'ensemble de ces propriétés est donc comparable à celui que nous a fourni la fonte de titane.

Nous voyons donc que le titane, bien qu'il ait un point d'ébullition très élevé, peut être distillé avec régularité comme le tungstène et l'uranium.

Nous résumons dans le Tableau suivant les expériences comparables :

	Poids.	Temps.	Ampères.	Volts.	Titane distillé.
	g	min.			g
Titane...	150	5	500	110	9
	150	5	500	110	11
	150	6	500	110	17
	150	7	1000	55	110

CONCLUSIONS.

De cet ensemble de recherches nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Le cuivre peut être distillé avec facilité au four électrique ; lorsque sa vapeur est condensée sur un corps froid, on peut obtenir un feutrage de cuivre filiforme présentant toutes les propriétés du cuivre ordinaire. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout le graphite et l'abandonne par refroidissement.

L'or distille rapidement au four électrique ; son point d'ébullition est supérieur à celui du cuivre et inférieur au point d'ébullition de la chaux. Par condensation sur un tube froid, sa vapeur produit de l'or filiforme et de petits cristaux microscopiques. Les propriétés de cet or sont les mêmes que celles du métal en poudre fine.

Dans les alliages d'or et de cuivre, dans les alliages d'or et d'étain, le cuivre et l'étain distillent avant l'or. De plus en distillant un alliage d'or et d'étain on obtient, par voie sèche, le pourpre de Cassius. Cette préparation est générale et permet d'obtenir des pourpres avec différents

oxydes tels que la silice, la zircone, la magnésie, la chaux et l'alumine.

Tous les métaux de la famille du platine sont rapidement fondus, puis portés à l'ébullition, dans notre modèle de four électrique, avec des courants qui varient de 500 à 700 ampères sous 110 volts. Si nous partons de 150g de métal, la fusion s'opère en 1 ou 2 minutes et l'ébullition régulière est atteinte avant 4 minutes. On recueille sur le tube de cuivre traversé par un rapide courant d'eau froide, qui se trouve au-dessus du creuset, des sphérules métalliques, des lames cristallines et le plus souvent un feutrage de très petits cristaux visibles seulement au microscope. Tous ces métaux liquides dissolvent du carbone qu'ils abandonnent par le refroidissement sous forme de graphite. Le plus difficile à distiller de tous ces métaux est l'osmium. Le palladium, qui est plus facilement fusible que le platine, ne paraît pas plus volatil que le platine ou le rhodium.

Les métaux de la famille du fer ont des points d'ébullition très différents. Le manganèse est le plus volatil de tous et sa distillation se fait avec facilité avant celle de la chaux. Après lui vient le nickel, dont l'ébullition paraît assez tranquille; puis le chrome, qui distille avec régularité sous l'action d'un courant de 500 ampères sous 110 volts. L'ébullition du fer est plus difficile à obtenir et elle est précédée d'un dégagement tumultueux des gaz que ce métal dissout avec tant de facilité. Cependant, en employant des courants plus intenses et après que cette première effervescence est calmée, l'ébullition du fer se produit avec régularité. En 20 minutes, avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts, nous avons distillé 400g de fer.

L'uranium a un point d'ébullition plus élevé que celui du fer; la distillation ne s'obtient qu'avec des courants de 700 ampères sous 110 volts après 5 minutes de chauffe.

Au contraire le molybdène et le tungstène sont beaucoup plus difficiles à porter à l'ébullition et nous n'avons pu arriver à une ébullition régulière de ce dernier métal qu'avec un courant de 700 ampères sous 110 volts dans une expérience d'une durée de 20 minutes.

La poussière cristalline obtenue dans toutes ces expériences, par condensation de la vapeur métallique, possède les mêmes propriétés chimiques que le métal réduit en poudre fine.

De cet ensemble de recherches, nous pouvons tirer la conclusion qu'il n'existe plus de corps réfractaires. Les composés qui subsistent à la température de l'arc électrique sont volatilisés. Parmi les métalloïdes, le carbone et le bore à température très élevée passent, à la pression ordinaire, de l'état solide à l'état gazeux. Le titane fond, puis distille. Tous les métaux, par une élévation de température suffisante, sont d'abord liquides, puis prennent l'état gazeux avec facilité.

Ainsi se trouve justifiée cette phrase écrite par Buffon (1) : « Selon moi, les substances les plus simples et les plus réfractaires ne résisteraient pas à cette action du feu, si l'on pouvait l'augmenter à un degré convenable. »

TEMPÉRATURE DU SOLEIL.

Cet ensemble d'expériences sur la distillation des métalloïdes et des métaux nous conduit à une autre conclusion tout aussi importante.

On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet.

D'après Waterston, cette température serait de 9 à 10 millions de degrés, d'après le père Secchi de 1 à 2 millions,

(1) Buffon, *Minéraux*, t. III, p. 147.

d'après Ericsson de 2 millions. Il est bien certain que ces températures parurent illogiques.

Les expériences de Pouillet, de Soret, de Desains, puis la discussion de Vicaire fixèrent cette température du Soleil de 1398° à 1700° C. Les déterminations de la constante solaire de M. Crova s'ajoutèrent à celles de Pouillet, puis les expériences, poursuivies par notre confrère M. Violle, vinrent apporter sur ce point de nouvelles conclusions.

Par deux méthodes différentes, M. Violle fut amené à conclure que la température moyenne probable de la surface solaire était comprise entre 2000° et 3000° C. (1).

Plus récemment, M. W.-L. Wilson vient de publier des recherches sur ce sujet. En appliquant à ses déterminations le coefficient de transmission de Langley, lorsque le Soleil est au zénith et en le comparant à celui de Rosetti, la température de la surface solaire serait de 6085° absolus. En admettant aussi que la perte due à l'absorption par l'atmosphère solaire fût de un tiers, la température du Soleil serait de 6863° absolus (2).

Sans avoir la prétention de résoudre une question aussi difficile, nos expériences y apportent cependant une modeste contribution.

Aussitôt après sa découverte de l'analyse spectrale, Kirchhoff établit que le Soleil contenait du sodium, du calcium, du baryum, du magnésium, du fer, du chrome et du zinc. Plus tard, Angström et Thalen indiquèrent l'existence dans le Soleil de l'hydrogène, du manganèse, puis de l'aluminium; Sir Norman Lockyer, celle du calcium, du strontium, du cérium, du plomb et du potassium.

---

(1) Violle, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, 1874, p. 1425 et 1816; t. LXXIX, 1874, p. 746; t. LXXXII, 1876, p. 662, 727 et 896.

(2) Wilson, *The effective temperature of the Sun* (*Proceedings of the Royal Society*, t. LXIX, 1902, p. 312).

Rowland, professeur à l'Université de Baltimore, reprenant l'étude du spectre solaire au moyen des réseaux, a relevé dans les rayons lumineux et ultra-violets plus de 20000 raies, dont un tiers environ présentait des coïncidences certaines avec les raies des éléments terrestres.

Parmi ces coïncidences, les raies solaires les plus fortes ont pu être identifiées avec celles des éléments qui forment la croûte terrestre. De sorte que Rowland a pu admettre que la Terre, portée à la température du Soleil, présenterait à peu près le même spectre.

Depuis ces recherches, d'autres corps ont été signalés dans l'atmosphère solaire, M. Hasselberg y a rencontré le tungstène. Les études spectroscopiques de Thalen, de Cornu, puis celles de M. Hasselberg, ont établi que le titane se rencontrait surtout dans les couches les plus basses de l'atmosphère solaire.

Aujourd'hui, la méthode de l'analyse spectrale est assez sûre de ses résultats pour annoncer l'existence dans le Soleil de corps simples qui sont nommés avant même que nous ayons songé à les rechercher à la surface de la Terre. C'est ainsi que l'hélium, caractérisé par son spectre à la surface du Soleil par M. Janssen et par Sir Norman Lockyer, a été retrouvé dans un certain nombre de minéraux terrestres par Sir William Ramsay.

Tous ces résultats nous démontrent donc que la Terre et le Soleil sont formés d'éléments communs. Cependant, nous ne devons pas oublier que le spectre solaire ne nous donne pas la composition moyenne du Soleil, mais seulement la composition de son atmosphère et des couches extérieures les plus voisines de sa surface.

Cette étude spectrale de la chromosphère est poursuivie en ce moment au moyen de spectrographes enregistreurs par M. Deslandres, à l'Observatoire de Meudon, par M. Hale, à Chicago, et par d'autres savants. Nous ne doutons pas qu'elle n'enrichisse la Science de faits nouveaux.

Mais nous en savons cependant assez aujourd'hui pour conclure que la composition chimique des couches extérieures du Soleil est semblable à celle de la croûte terrestre.

De plus, il est bien vraisemblable que le Soleil, à cause même de la grande quantité de chaleur qu'il rayonne, ne peut être formé seulement de matières gazeuses et qu'il doit contenir un noyau solide ou liquide (1). Nous venons d'amener à l'état gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la surface de la Terre. Or la température maximum de l'arc électrique a été mesurée par M. Violle et reconnue voisine de 3500°. A cette température, tous les corps connus sont donc gazeux et par suite la température du Soleil ne devrait pas s'élever au-dessus de 3500°. Mais, nos expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, il va de soi que des pressions plus grandes pourront modifier les phénomènes d'ébullition des différents corps simples ou composés. Seulement ces températures seront loin d'atteindre les chiffres beaucoup trop élevés indiqués autrefois, et elles oscilleront vraisemblablement entre le chiffre de M. Wilson 6590°C. et ceux de M. Violle compris entre 2000° et 3000°C. en se rapprochant vraisemblablement de ces derniers.

---

(1) BIRKELAND, *Sur la constitution physique du Soleil* (Congrès international de Physique de Paris, t. III, 1900, p. 471).

SUR LA PRÉPARATION DU THORIUM;

PAR MM. H. MOISSAN ET HÖNIGSCHMID.

Berzélius ([1]), qui découvrit la thorine, a le premier tenté d'en séparer le métal. Il a essayé la réduction au moyen du potassium des composés halogénés, et a employé le chlorure double de potassium et de thorium, ou le chlorure de thorium anhydre. La réaction, qui était explosive, était faite dans un tube de verre, et elle fournissait un produit pulvérulent, gris, qui, écrasé dans un mortier d'agate, prenait l'aspect métallique.

Cette poudre est facilement attaquée par l'acide chlorhydrique, difficilement par les acides azotique et sulfurique, tandis que l'oxyde se dissout dans ce dernier acide. Aussi Berzélius eut la pensée d'obtenir ainsi une méthode de séparation du métal et de l'oxyde. Nous avons constaté que cette séparation est impraticable, car le métal se dissout dans les mêmes conditions, aussi facilement que l'oxyde.

La thorine dont se servait Berzélius devait sans doute contenir d'autres terres rares; de plus, il opérait dans un tube ouvert, de sorte qu'il obtenait un métal nécessairement impur, contenant, outre les métaux voisins, de l'oxyde de thorium.

Trente ans plus tard, Chydenius ([2]) reprit les expé-

([1]) BERZÉLIUS, *K. Vet. Acad. Handl.*, 1829, p. 1. — *Ann. de Phys.*, t. XVI, 1828, p. 385.

([2]) CHYDENIUS, *Ann. de Phys.*, t. CXIX, 1863, p. 43. — *J. pr. Chem.*, t. LXXXIX, 1863, p. 464.

riences de Berzélius, en réduisant, lui aussi, le chlorure de thorium, par le potassium ou le sodium. Il obtint une poudre grise soluble dans l'acide azotique, très difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui tendrait à prouver que son produit contenait peu de thorium et probablement une forte proportion des métaux voisins.

Plus récemment, en 1882, Nilson (¹) reprit l'étude de cette question et employa le premier de la thorine absolument pure. Mais, se basant sur les observations qu'il avait faites pendant ses travaux précédents sur le glucinium, il jugea impossible d'obtenir un chlorure anhydre pur, à cause de son action sur la porcelaine. D'autre part, l'observation de Chydénius, concernant l'infusibilité du chlorure de thorium à l'air, infusibilité causée par sa décomposition, le détourna de l'électrolyse. Il fut ainsi ramené à la méthode de réduction par le sodium du chlorure double de thorium et de potassium, préparé selon un procédé déjà indiqué par Berzélius. Ce procédé consiste à dissoudre dans l'acide chlorhydrique la thorine hydratée, puis à ajouter à la solution du chlorure de potassium dans les proportions correspondantes au composé $ThCl^4, 2KCl$. On évapore ensuite à sec, et l'on chasse les dernières traces d'eau en chauffant presque au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique. Le chlorure ainsi préparé est une poudre blanche presque totalement soluble dans l'eau. Craignant avec raison l'action que ce chlorure fondu exerce sur le verre, Nilson opérait la réduction dans un cylindre de fer bien fermé, dans lequel il avait placé des couches superposées de chlorure double de thorium et de potassium, de chlorure de sodium et de sodium métallique.

Le produit obtenu est une poudre métallique grise, présentant au microscope l'aspect cristallin. D'après

(¹) Nilson, *Ber. d. chem. Ges.*, 1882, p. 2537.

des analyses (¹) effectuées plus tard, ce métal contenait jusqu'à 19,85 pour 100 d'oxyde.

A notre avis, il est impossible d'obtenir un métal pur avec le chlorure double. Krüss (²) a montré que le chlorure double hydraté, chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, donne un produit contenant une forte proportion d'oxychlorure, sans que la composition devienne constante. Nous avons préparé, d'après les indications de Nilson, du chlorure double, presque totalement soluble dans l'eau, mais nous avons reconnu qu'en le chauffant jusqu'à la fusion, dans un courant de gaz chlorhydrique, on obtenait un produit qui, traité par l'eau, laissait un abondant résidu de thorine insoluble. Ce fait confirme les indications de Krüss, concluant à la décomposition du chlorure double. Par suite, le métal préparé en partant de ce produit contient forcément de la thorine, ce que nous avons observé en effectuant la réduction par le sodium. La quantité d'oxyde était telle que nous nous sommes contentés d'une analyse qualitative.

Nous avons eu l'idée de nous adresser, pour obtenir un métal pur, au chlorure de thorium anhydre, que nous avons préparé suivant les indications de MM. Moissan et Martinsen (³). L'analyse de ce chlorure sublimé dans l'hydrogène nous a donné les résultats suivants :

$3^g,47$ de $ThCl^4$, dissous dans 300^{cm^3} d'eau, ont donné un résidu insoluble de $0^g,029$ de ThO^2, soit 0,82 pour 100. 35^{cm^3} de cette solution ont donné $0^g,608$ AgCl et $0^g,331$ de ThO^2.

	Trouvé.	Calculé.
Th	62,89	62,09
Cl	37,04	37,91

Nous avons opéré de la façon suivante : le chlorure a

(¹) NILSON, *Ber. d. d. ch. G.*, 1883, p. 153.
(²) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. XIV, 1897, p. 361.
(³) *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1510.

été placé dans un creuset de fer fermé par un couvercle vissé. Nous y avons ajouté un grand excès de sodium, 10 fois la quantité nécessaire, et du chlorure de potassium, le tout en couches superposées. Le creuset a été chauffé pendant 15 minutes dans un four préalablement porté au rouge.

Nous avions espéré que le sodium en excès pourrait dissoudre le thorium et le laisser cristalliser par refroidissement, mais nous n'avons jamais trouvé dans le sodium surnageant que très peu de thorium. Le thorium est à peu près insoluble dans le sodium. Il ne dépose pas de cristaux nets, mais le sodium a cependant acquis la propriété de noircir au contact de l'air et d'être plus facilement altérable.

Après la séparation du sodium en excès, une attaque par l'alcool absolu enlève le reste du métal alcalin et un dernier traitement par l'eau dissout le chlorure de potassium. Le métal ainsi obtenu est une poudre grise dans laquelle on distingue au microscope les fragments bien métalliques à cassure cristalline et des portions oxydées. Le métal et son oxyde sont toujours mêlés très intimement, et une séparation mécanique est impossible, les poids spécifiques du thorium et de la thorine étant très voisins. En outre, on rencontre souvent des globules de métal entourés d'oxyde, ce qui rend difficile l'attaque complète par l'acide chlorhydrique.

Le métal, provenant de plusieurs préparations, nous a toujours donné des quantités variables d'oxyde.

L'analyse a été faite de la façon suivante : le métal est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré au bain-marie; après dissolution, il reste un résidu d'un gris noir; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et l'attaque s'achève immédiatement. Le résidu devient d'un blanc jaunâtre; il est composé uniquement d'oxyde et l'on n'a pas à craindre, dans ces conditions, qu'une faible portion n'en

soit dissoute. La solution obtenue est étendue d'eau et filtrée, puis précipitée par l'acide oxalique. Le poids du métal se déduit du poids d'oxyde obtenu par la calcination de l'oxalate.

L'analyse suivante correspond à l'un des meilleurs échantillons :

0g,331 de métal ont donné 0g,050 d'oxyde insoluble dans l'eau régale, soit 15,2 pour 100. La solution a donné, par calcination de l'oxalate, 0g,319 de ThO^2, soit 84,67 pour 100.

La formation de l'oxyde est due à l'action de l'humidité que fixe le chlorure pendant la manipulation, et de l'air qui est contenu dans le creuset, ou qui y entre pendant l'opération. La fixation d'eau n'a pu être évitée, quelque rapide que soit la manipulation, car le chlorure ne se présente pas seulement en cristaux; une forte proportion se trouve à l'état de poudre très hygroscopique.

Pour éliminer cette cause d'impureté en même temps que l'action de l'air, nous avons tenté d'opérer dans le vide. Des essais préliminaires ont montré que la réaction se produisait dans ces conditions à une assez basse température et sans incandescence. Nous pouvions espérer que l'attaque du verre serait peu sensible.

L'expérience a été faite de la façon suivante : dans un tube en verre d'Iéna coudé et fermé à une extrémité, nous avons placé du chlorure de thorium sublimé dans l'hydrogène, puis on a introduit à la partie supérieure du sodium fondu lui aussi dans l'hydrogène, enfin on a fait le vide. Sans ouvrir le tube, le sodium a été amené par fusion au contact du chlorure sublimé de nouveau [1] et le mélange a été chauffé à la température de réaction.

Malgré toutes ces précautions, nous n'avons pu obtenir un métal exempt d'oxyde, et la teneur en thorine variait

---

[1] MOISSAN et MARTINSEN, *Comptes rendus*, t. CXL, 1895, p. 1510.

non seulement d'un échantillon à l'autre, mais même dans les diverses parties d'un même échantillon.

Nous avons ainsi déterminé des teneurs en oxyde de quelques échantillons :

	I.	II.	III.	IV.
ThO^2.....	11,3 p. 100	7,4 p. 100	5,1 p. 100	3,08
Th	»	92,9 p. 100	95,6 p. 100	»

Le métal se présentait toujours sous forme de croûtes d'un aspect bien métallique et brillant.

Il ne nous a pas été possible, dans ces expériences, de diminuer au delà de 3 pour 100 la teneur en oxyde du métal ainsi préparé. L'analyse suivante montre que le résidu insoluble dans l'eau régale est constitué par de l'oxyde de thorium pur.

$0^g,041$ de ce résidu ont été dissous complètement à chaud dans l'acide sulfurique; la solution a été précipitée par l'acide oxalique, et l'oxalate formé, dissous dans l'oxalate d'ammoniaque et précipité par l'acide azotique, a donné après calcination $0^g,041$ de ThO^2.

Les propriétés du thorium, préparé par réduction du chlorure, ont été très bien décrites par M. Nilson, nous n'y reviendrons pas. Nous avons constaté en outre que, lorsqu'on le pulvérise finement dans un mortier d'agate, il s'enflamme spontanément. Ce phénomène peut également se produire pendant la dessiccation à l'étuve à 120°. Aussi, pour l'analyse, nous l'avons toujours lavé à l'alcool, puis séché à 100° dans un courant d'hydrogène.

L'étude des procédés de Berzélius et de Nilson, et nos recherches personnelles, nous ont montré qu'il est impossible, quelles que soient les conditions, d'obtenir du thorium pur en réduisant par les métaux alcalins le chlorure de thorium anhydre ou le chlorure double de thorium et potassium.

On obtient toujours le thorium mélangé d'oxyde dont

s'aplatissait pas sous la pression atmosphérique et le tube, formé par la feuille de platine, contenant le chlorure sublimé, pouvait être retiré facilement. Ce chlorure était placé rapidement dans une nacelle de platine, recouvert aussitôt de la quantité nécessaire de chlorure de potassium, et le tout était introduit dans un tube de porcelaine où l'on faisait le vide avant de fondre le mélange.

Pour mettre l'électrolyte exempt d'oxyde ainsi préparé à l'abri de l'oxygène pendant l'électrolyse nous avons employé, au lieu de creuset, un tube en U en porcelaine de Berlin chauffé dans un four à résistance. Les branches du tube, refroidies à leurs extrémités par un courant d'eau froide circulant dans un serpentin de plomb, étaient fermées par des bouchons de liège secs percés de trois ouvertures permettant le passage des électrodes en charbon graphité et des tubes d'arrivée et de sortie pour l'azote.

Malgré la réduction à 20 minutes de la durée de l'opération, le tube de porcelaine était plus fortement attaqué que les creusets : ce fait s'explique par l'augmentation de la résistance électrique du bain que le courant portait à une température plus élevée.

Les expériences ainsi conduites nous ont permis d'obtenir un métal dont la teneur en oxyde s'est abaissée jusqu'à 5 pour 100. Ce métal est plus facilement attaquable par l'acide chlorhydrique que celui qui provient de la réduction par le sodium. L'oxydation superficielle de ce dernier le protège en effet contre l'action de l'acide.

Analyses du métal préparé par électrolyse.

I. $0^g,331$ métal ont donné $0^g,047$ ThO^2 insoluble dans l'eau régale et $0^g,326$ ThO^2 par précipitation avec l'acide oxalique.

II. $0^g,356$ métal ont donné $0^g,018$ ThO^2 insoluble dans l'eau régale et $0^g,387$ ThO^2 par calcination de l'oxalate de thorium.

III. $0^g,348$ métal ont donné $0^g,049$ ThO^2 insoluble dans l'eau régale et $0^g,338$ ThO^2 par calcination de l'oxalate de thorium.

IV. $0^g,398$ métal ont donné $0^g,031$ oxyde insoluble dans l'eau régale et $0^g,419$ ThO^2 par calcination de l'oxalate.

	I.	II.	III.	IV.
Th..............	86,4	95,45	85,5	92,5
ThO^2............	14,2	5,13	14,2	7,9

L'insuccès de nos tentatives pour obtenir le métal pur par réduction ou par électrolyse nous a conduits à rechercher s'il ne serait pas possible de purifier par fusion le métal obtenu par les procédés précédents.

En effet, au cours d'une électrolyse, dans laquelle un arc s'était probablement produit entre l'anode et le métal foisonnant autour de la cathode, nous avons obtenu des grains métalliques malléables parfaitement fondus, d'une couleur d'un blanc d'argent, qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, ne laissaient pas de résidu d'oxyde et présentaient les réactions caractéristiques du thorium pur.

Cette observation nous permettait d'espérer que la fusion du métal ne se produirait pas à une température trop élevée, et nous avons essayé de la réaliser dans un tube de porcelaine de Berlin à l'abri de l'air. Le métal, aggloméré en pastilles, était placé sur une nacelle de magnésie. Le tube de porcelaine, relié à une trompe à mercure, était chauffé dans un four électrique à résistance d'Heræus; un manchon de verre fermé par une lame à faces parallèles, mastiqué sur l'une des extrémités du tube refroidie par un serpentin de plomb que parcourait un courant d'eau froide, permettait de suivre l'opération. La température était mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique Le Chatelier placé au voisinage immédiat de la nacelle. Vers 1440°, le ramollissement du tube de porcelaine qui commençait à s'aplatir a mis fin à l'expérience sans que nous ayons observé le moindre changement d'aspect de la pas-

tille métallique. Le point de fusion de thorium serait donc supérieur à la température de 1440°. Nous avons alors essayé de l'atteindre au moyen du four électrique. Un creuset de charbon a été rempli d'oxyde de thorium fortement pressé : une cavité a été creusée dans le bloc ainsi aggloméré et nous y avons placé une pastille de métal comprimé que nous avons recouverte d'oxyde. Le creuset fermé par un couvercle de charbon a été chauffé avec précautions pendant deux minutes au moyen d'un courant dont l'intensité a été progressivement élevée jusqu'à 400 amp. sous 110 volts. Après refroidissement, nous avons retrouvé la brasque d'oxyde fendillée et partiellement carburée ainsi que la pastille métallique; mais, dans la partie centrale, nous avons pu isoler quelques globules métalliques semblables à ceux que nous avions obtenus par hasard dans une électrolyse.

Nous nous proposons de reprendre cette expérience dans des conditions nouvelles en évitant autant que possible la carburation.

En résumé, nous avons montré que la réduction des composés halogénés du thorium, préparés à l'état de grande pureté, ne permettait pas d'obtenir un métal contenant moins de 3 pour 100 d'oxyde malgré les précautions les plus minutieuses.

Nous avons constaté ensuite que les procédés électrolytiques ne pouvaient pas donner de meilleurs résultats à cause de l'attaque inévitable des vases de porcelaine, mais l'aspect du métal obtenu, souvent en cristaux nets, nous a permis de croire que l'oxyde contenu dans le bain s'était en quelque sorte mécaniquement interposé entre les parcelles de métal au moment de leur dépôt.

Enfin l'emploi du four électrique nous a permis d'obtenir dans nos premiers essais la fusion très nette de petites quantités de métal pur.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU POINT CRITIQUE DE L'HYDROGÈNE;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

En 1891, j'ai décrit une méthode ([1]) permettant de déterminer la pression critique de l'hydrogène. En 1895, c'est-à-dire trois ans avant la liquéfaction de l'hydrogène par Dewar, j'ai employé la même méthode, que j'avais appelée *méthode de la détente,* pour la détermination de la température critique et du point d'ébullition de l'hydrogène ([2]). Cette méthode de détermination du point critique des gaz a été décrite par E. Mathias, en 1904, dans son Ouvrage intitulé : *Le point critique des corps purs*. Comme il s'est glissé une erreur dans la partie historique de cet Ouvrage, je me permets de la rectifier. A la page 107 se trouve le passage suivant : « Cette méthode, qu'on peut appeler *méthode de la détente,* a été employée par Wroblewski dès 1882 (cité par Dewar, *Weekly evening meeting,* Friday, January 20, 1899, Royal Institution) et a été reprise par K. Olszewski, en 1895, dans le but de déterminer la température et la pression critiques de l'hydrogène. » Ce passage demande une rectification, car c'est Cailletet qui, déjà en 1877, a employé le premier la détente comme moyen de liquéfaction des gaz. En 1883, Wroblewski et moi, nous avons repris simultanément, et indépendamment l'un de l'autre, le même procédé pour liquéfier l'hydrogène au moyen de l'oxygène liquide.

([1]) K. OLSZEWSKI, *Rozpr. Akad.,* t. XXIII, 1891, p. 385; *Phil. Mag.,* 5e série, t. XXXIX, 1895, p. 199.

([2]) K. OLSZEWSKI, *Rozpr. Akad.,* t. XXIX, 1895, p. 404; *Wied. Annal.,* t. LVI, 1895, p. 133; *Phil. Mag.,* 5e série, t. XL, 1895, p. 202.

Les résultats de ces recherches ont été publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de Paris, et dans ceux de Cracovie en 1884. On ne trouve dans la littérature aucune mention de l'emploi de la méthode de la détente pour la détermination du point critique d'un gaz, de 1891 à 1895, date à laquelle j'ai publié les travaux cités plus haut, où j'ai montré, pour la première fois, à l'aide des recherches effectuées sur l'oxygène, l'hydrogène et l'éthylène, que, pendant la détente d'un gaz sous une forte pression, des traces de liquéfaction se manifestent sous forme d'un brouillard, au moment où la pression tombe à sa valeur critique.

Wroblewski s'était servi souvent, dans ses essais pour mesurer les températures très basses, d'un thermoélément cuivre-maillechort, et il prétendait que cet instrument lui donnait de meilleurs résultats que le thermomètre à hydrogène, dont je me servais toujours. Il admettait également que le coefficient de dilatation de l'hydrogène diminue considérablement au voisinage de 200° et que, par conséquent, un thermomètre à hydrogène ne peut être employé pour ces mesures. Des recherches faites par Dewar [1], Travers [2], moi [3] et d'autres ont montré que cette hypothèse n'était nullement fondée et que, au contraire, un thermomètre à hydrogène se prêtait admirablement bien à la mesure de températures très basses et qu'il n'est dépassé en précision que par le thermomètre à hélium, employé et préconisé pour la première fois par moi [4]. Wroblewski avait essayé de mesurer, à l'aide de son thermoélément, la température de l'hydrogène au moment

---

(1) J. Dewar, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, 1901, p. 423.

(2) M.-W. Travers, *Phil. Trans.*, t. CC, 1902, p. 152.

(3) L. Olszewski, *Wied. Annal.*, t. XXXI, 1887, p. 70; t. LIX, 1896, p. 191.

(4) K. Olszewski, *Bull. intern. Acad. Crac.*, 1896. — *Wied. Ann.*, t. LIX, 1896, p. 191.

de sa détente à la pression atmosphérique et il avait trouvé [1] le point d'ébullition de l'hydrogène à — 223°, c'est-à-dire de 29°,5 plus élevé que le chiffre trouvé par Dewar, Travers et Jacquerod. Cette différence considérable montre que, pendant les essais de Wroblewski, l'hydrogène n'était pas liquéfié ou que son thermoélément est impropre à des mesures de ce genre.

Température critique de l'hydrogène. — La méthode que j'ai préconisée en 1895 pour la détermination de la température critique de l'hydrogène se base sur la mesure de la résistance électrique d'un fil de platine au moment de la détente adiabatique de l'hydrogène tombant d'une pression élevée, jusqu'à la pression critique (20^{atm}) et ensuite jusqu'à la pression atmosphérique.

On a trouvé comme résultat :

Pression critique (apparition du brouillard)..	20^{atm}
Température critique......................	—234°,5
Température d'ébullition..................	—243°,5

Le thermomètre à résistance, employé pendant ces essais, a été comparé au thermomètre à hydrogène aux températures de 0°, — 78°,2, — 182°,5 et — 208°,5 et il a été établi que les variations des résistances ne sont pas proportionnelles à celles des températures, mais qu'elles diminuent rapidement; et, comme la courbure du tracé n'était qu'insignifiante, j'ai supposé que l'erreur occasionnée par l'extrapolation de températures au-dessous de — 208°,5 n'était pas assez petite. Les expériences faites quelques années plus tard par Dewar, Travers et Jacquerod, ainsi que par moi-même, ont démontré que cette manière de voir n'était pas du tout justifiée, ce qui prouve que toutes les mesures obtenues au moyen de l'extrapolation sont à considérer comme établies sur des

(1) WROBLEWSKI, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien*, t. XCVII, II, *a*, 1888, p. 1379.

hypothèses hasardées. D'après la détermination de Dewar, ainsi que des mesures très exactes de Travers et Jacquerod, on peut adopter comme très approchant le chiffre de — 252°,5 pour point d'ébullition de l'hydrogène.

Les mesures que j'ai faites en 1902 au moyen du thermomètre à hélium à volume constant (le tube du thermomètre était de très petite capacité), bien qu'elles n'eussent pas atteint en précision celles de Travers et Jacquerod, ont donné, comme valeur du point d'ébullition, un chiffre approché du leur, n'en différant que de quelques dixièmes de degré en plus.

La différence entre les résultats obtenus, pour la détermination des points d'ébullition, dans mes anciens travaux et ceux que m'ont donnés mes travaux récents, est assez considérable; elle s'élève à 9°. D'ailleurs, Dewar n'a pas mieux réussi lorsque, trois ans après, il mesurait la même température au moyen d'un thermomètre à résistance de platine, bien qu'il eût à sa disposition une quantité suffisante (50^{cm^3}) d'hydrogène liquide. Il obtint dans ses premiers essais (¹) le chiffre — 238° et 234°,6 (²) dans les essais suivants.

Le premier chiffre est de 14°,5 plus élevé que — 252°,5 et le deuxième seulement de 9°; ce dernier est donc presque identique à celui que j'avais indiqué en 1895.

Il est à remarquer que la différence de 9° doit être attribuée à l'extrapolation, car les mesures de résistance du thermomètre de platine sont très exactes, bien qu'elles aient été exécutées dans des conditions assez difficiles, au moment de la détente de l'hydrogène. Exprimée pour cent, la résistance du thermomètre tomba de 100 ohms à 0° à 35,9 ohms, à la température d'ébullition de l'hydrogène.

(¹) J. DEWAR, *Proc. Chem. Soc.*, 1898, p. 146.
(²) J. DEWAR, *Chem. News*, t. LXXXIV, 1901, p. 50.

Après avoir construit en 1902 des appareils ([1]) qui me permissent de préparer plusieurs centimètres cubes d'hydrogène liquide, j'ai répété les mesures de résistance précédemment décrites, à la température de l'hydrogène bouillant et j'ai trouvé des nombres qui concordaient parfaitement avec ceux que je viens d'indiquer, c'est-à-dire une diminution de résistance de 64,1 pour 100.

Cette concordance démontre incontestablement que, dans mes essais de 1895, l'hydrogène était liquéfié en quantité suffisante pour refroidir le thermomètre à résistance de platine jusqu'au point d'ébullition de ce gaz, point qui se trouve à — 252°,5.

Cette concordance permet aussi de corriger mes déterminations du point critique de l'hydrogène, en substituant l'interpolation à l'extrapolation. La graduation du thermomètre de platine peut être représentée de la manière suivante :

Température (à échelle d'hydrogène).	Résistance.
o	ohms
0	100
— 78,2	80
—182,5	52,3
—208,5	45,3
—252,5	35,9 ([2])

A chaque degré de la température, entre — 208°,5 et — 252°,5, correspond 0,2136 ohm.

Au moment de la détente de l'hydrogène à la pression

([1]) K. Olszewski, *Bull. Acad. Cracovie,* mai 1903. — *Ann. de Chim. et de Phys.,* t. XII, 1903, p. 196.

([2]) Le fil de platine employé pour ces recherches a été donné comme chimiquement pur; mais la manière dont il se comportait pendant les mesures de la résistance électrique indiquait le contraire. Deux échantillons de fil de platine, provenant de la maison Heraeus en 1903 ont donné un résultat différent. La résistance tombait de 100 ohms à 0° à 2,55 ohms à — 252°,5.

critique, la résistance du thermomètre était de 38,3 ohms. En calculant, au moyen de l'interpolation, la température qui correspondait à cette résistance, on trouve le chiffre — 240°,8 qui est à considérer comme la température critique de l'hydrogène corrigée et, autant que je sache, c'est la seule valeur qui ait été trouvée jusqu'à présent par voie expérimentale.

En se basant sur la loi de la concordance thermodynamique et en prenant comme constantes celle de l'air et le chiffre — 234° pour celle de la température critique de l'hydrogène, Witkowski [1] a calculé la température d'inversion du phénomène Joule-Kelvin pour l'hydrogène et est arrivé au chiffre de — 46°,2.

En substituant à la constituante — 234° la valeur corrigée de — 241°, on obtient pour la température d'inversion le chiffre — 87°, qui ne diffère pas beaucoup de celui de — 80°,5, trouvé dans mes expériences [2].

NOUVELLE DÉTERMINATION DE LA PRESSION CRITIQUE DE L'HYDROGÈNE.

Dans mon travail de 1891, que je viens de citer, j'ai trouvé, au moyen de la méthode de la détente, que la pression critique de l'hydrogène était de 20^{atm}. En 1902, j'ai effectué une nouvelle série d'essais pour déterminer la même pression par une autre méthode qui est basée sur l'apparition et la disparition du ménisque de l'hydrogène. Comme ces essais n'étaient pas publiés dans leur ensemble (à part une courte communication de Travers) [3], je veux en exposer ici brièvement les résultats.

---

(1) A Witkowski, *Rozpr. Acad.*, t. XXXV, 1898, p. 261.

(2) K. Olszewski, *Rozpr. Acad.*, t. XLI, 1901. p. 474. — *Bull. intern. Acad. Cracovie*, 1901. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, 1902, p. 818.

(3) M.-W. Travers, *Experimentelle Untersuchung von Gasen*. Buranschweig, 1905, p. 263.

On soumet l'hydrogène enfermé dans un tube d'un appareil de Cailletet, à une pression de 12^{atm}, en prenant soin de le refroidir extérieurement à l'aide d'hydrogène liquide qui se trouve dans un vase à vide non argenté. Après la liquéfaction de l'hydrogène à un volume de 2^{cm^3} à 3^{cm^3}, on plonge le vase à vide dans l'hydrogène liquide de manière que la pointe inférieure du petit tube touche à peine la surface de l'hydrogène liquide; on augmente la pression, en tournant la vis de l'appareil de compression jusqu'à la disparition du ménisque à l'intérieur du tube. On diminue ensuite la pression jusqu'à la réapparition du *ménisque* de l'hydrogène liquide, en tournant lentement la vis dans le sens contraire. Les essais furent répétés 20 fois de suite et l'on marquait chaque fois les pressions indiquées par le manomètre métallique au moment où le ménisque disparaissait et réapparaissait; les chiffres ont été ensuite corrigés par la comparaison du manomètre employé avec un manomètre à air. On a trouvé les valeurs suivantes :

Pression au moment de la disparition du ménisque.				15^{atm}
Pression	»	de l'apparition	»	. $13^{atm},4$

Il résulte de ces essais que la pression de l'hydrogène se trouve située entre $13^{atm},4$ et 15^{atm}.

En cherchant la cause de la différence de 5^{atm} entre les résultats anciens et nouveaux, je me suis convaincu que cette différence doit être attribuée d'une part à l'imperfection du manomètre métallique et, d'autre part, aux erreurs des mesures pendant la brusque détente, erreurs occasionnées par les oscillations du ressort du manomètre. Il faut cependant remarquer que cette correction de la pression critique n'a aucune influence sur la détermination de la température critique de l'hydrogène ($-240^{\circ},8$), étant donné que les mesures ont été effec-

tuées à la pression critique, c'est-à-dire au moment de l'apparition du brouillard caractéristique.

En 1895, Natanson (¹), en se basant sur la loi d'états correspondants, fixe la température critique de l'hydrogène à $-232°$, en prenant pour son calcul la valeur de 20^{atm} comme pression critique. Si l'on prend celle de 15^{atm}, on trouve pour la température critique le chiffre de $-242°$, qui ne diffère que peu de 240°, chiffre que j'avais trouvé par l'extrapolation.

De ses essais sur la compressibilité de l'hydrogène, Wroblewski (²) déduisait, au moyen de la formule de Van der Waals, des constantes critiques pour ce gaz, que Dewar a plusieurs fois comparées à celles que j'avais indiquées dans mes expériences. Voici un Tableau comparatif des constantes trouvées par Wroblewski et par moi :

	Constantes critiques.	
	Wrobleswki : calc. en 1888.	Olszewski : trouv. en 1895 et 1902.
Pression..........	$13^{atm},3$	$13^{atm},4 - 15^{atm}$
Température......	$-240°,4$	$-240°,8$

Étant donnée cette concordance surprenante et l'importance de cette question, il serait très intéressant d'établir théoriquement l'influence qu'ont pu avoir sur ces valeurs les erreurs de calcul qui se sont glissées dans le travail de Wroblewski, que le professeur Zakrewski indique dans ses annotations de l'ouvrage (p. 1356), édité par lui après la mort de l'auteur.

Remarque. — A la séance de l'Académie des Sciences de Cracovie du 5 juin 1905, le professeur Witkowski a exposé les résultats de son long travail sur la compressibilité de l'hydrogène, et il a ajouté que la concordance

(¹) W. NATANSON, *Bull. intern. Acad. Cracovie*, 1895, p. 93.

(²) S. WROBLEWSKI, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien*, t. XCVII, 1888, p. 1362.

des constantes critiques, citées plus haut, n'était qu'un hasard, vu que le travail de Wroblewski renfermait, à part les erreurs de calcul, encore un grand nombre d'autres inexactitudes.

RECHERCHES SUR L'IONISATION DES VAPEURS SALINES;

PAR M. GEORGES MOREAU.

INTRODUCTION.

Le présent travail est la suite de mes recherches sur la conductibilité électrique des flammes chargées de sel, publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXX. Avant d'aborder la description des nouvelles expériences, je veux rappeler les résultats principaux obtenus jusqu'ici dans l'étude de l'ionisation des flammes salées.

I. La conductibilité de la flamme d'un bec Bunsen augmente quand celle-ci est chargée de sel par pulvérisation d'une solution. L'accroissement est considérable avec les sels *alcalins* et *alcalino-terreux*. Il est très faible ou irrégulier avec les autres sels et les solutions acides.

Pour une flamme alcaline de concentration fixe, le courant, d'abord proportionnel à la force électromotrice, croît ensuite plus lentement, sans cependant atteindre une valeur limite qui caractériserait un *courant de saturation* analogue à celui qu'on obtient par les gaz ordinaires ionisés. Avec des forces électromotrices élevées, la courbe du courant se relève même, indiquant qu'une

ionisation par chocs se superpose à l'ionisation primitive et rend illusoire la recherche d'un courant limite. (Tufts et Stark.)

Sans atteindre cette limite, on trouve, avec un champ électrique suffisamment intense, que le courant est proportionnel à la racine carrée de la concentration de la solution pulvérisée. (Loi d'Arrhénius.) Il varie peu avec le radical acide du sel, mais notablement avec le métal : il décroît dans le sens des poids atomiques de la série cæsium, rubidium, sodium, tithium, thallium.

II. A ce phénomène d'ionisation, correspondent des ions à mobilités définies. La mesure de celles-ci fournit pour l'*ion positif* un nombre indépendant de la concentration de la flamme égal à 80^{cm} par seconde pour un champ de 1^{volt} par centimètre. Pour l'*ion négatif*, la mobilité croît à mesure que la concentration diminue : avec les sels de potassium elle passe de 660^{cm} à 1300^{cm} quand la concentration de la solution pulvérisée varie de 1 molécule à $\frac{1}{256}$ de molécule par litre d'eau. Avec les sels de sodium, de 800^{cm} à 1280^{cm} quand la concentration diminue de 1 molécule à $\frac{1}{16}$ de molécule.

III. Une molécule de sel fournit ainsi deux ions de masses très différentes : l'ion positif étant plus gros que l'ion négatif. Le calcul de la vitesse d'un ion de la grosseur d'un atome d'hydrogène ou d'oxygène à 2000° dans un milieu gazeux analogue à celui d'une flamme donne un nombre de même grandeur que la mobilité positive, de sorte qu'on est conduit à attribuer à l'ion positif une masse comparable à celle d'un atome et à l'ion négatif une masse bien inférieure. Puisque seulement le métal et non le radical acide du sel influe sur la grandeur de la conductibilité, il est naturel d'admettre que le premier fournit les charges : on a émis l'idée que l'atome du métal *se dissocie* et donne un corpuscule négatif pendant que le reste de la molécule est chargé positivement. Les expé-

riences récentes de J.-J. Thomson (*Philos. Magaz.*, t. X, 1905) ont prouvé *la réalité* de cette dissociation en montrant qu'à l'état solide ou à l'état de vapeur les métaux alcalins : rubidium, sodium, alliage de potassium et de sodium, rayonnent des corpuscules négatifs.

Dans la flamme, le corpuscule séparé de l'atome du métal constitue le noyau de l'ion négatif, tandis que le reste de la molécule forme l'ion positif. Le corpuscule négatif peut, du reste, former seul l'ion négatif pendant la majeure partie de son chemin libre et s'alourdir ensuite de poussières salines entraînées dans la flamme en nombre croissant avec la concentration, de sorte que les mobilités négatives observées ne sont que des moyennes, d'ailleurs fort élevées, attendu que durant sa vie corpusculaire la vitesse de l'ion est énorme. Dans une flamme salée, au voisinage de la cathode, on observe toujours une chute notable de potentiel : les corpuscules produits dans cette région seront lancés dans le reste de la flamme avec une énorme vitesse et ioniseront les molécules salines. Cette ionisation par chocs augmentera avec la chute cathodique, c'est-à-dire avec la force électromotrice qui fournit le champ : on s'explique ainsi l'accroissement continu du courant avec le champ électrique et l'impossibilité d'obtenir un courant limite.

Nouvelles recherches. — On peut se demander s'il est possible de provoquer l'ionisation d'un sel alcalin à une température inférieure à celle d'une flamme. H.-A. Wilson a montré (*Philos. Transact.*, 1899) qu'une perle de sel marin fournit dans un courant d'air à 1000° des ions dont les mobilités furent trouvées égales à 26^{cm} pour l'ion négatif et $7^{cm},2$ pour l'ion positif.

J'ai pu réaliser l'ionisation à moins de 1000° et étudier les ions formés jusqu'à 15°. Mes observations sont résumées dans le Mémoire suivant divisé en trois parties :

I. Étude de l'ionisation.

II. Étude des mobilités et de la recombinaison des ions.
III. Mesure de l'énergie d'ionisation.

I. — Étude de l'ionisation.

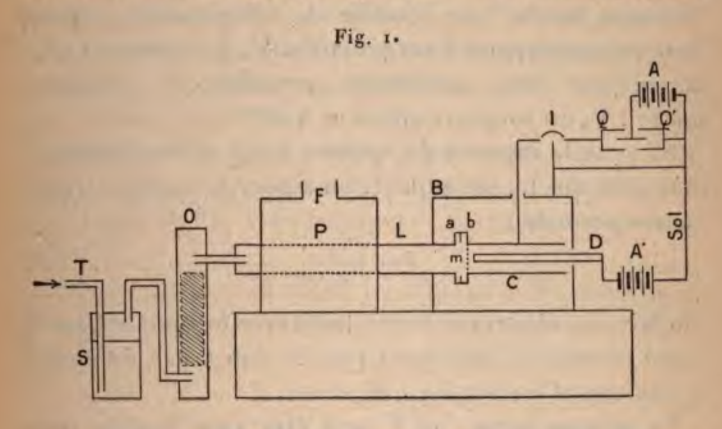
Un courant d'air à débit constant traverse une solution saline dans laquelle il se charge d'une masse de sel qu'on peut regarder *comme proportionnelle à la concentration de la solution.* Il parcourt ensuite un tube de porcelaine chauffé au rouge à la sortie duquel il est reçu dans le champ électrique d'un condenseur cylindrique, relié à un électromètre mesureur de charges. On reconnaît que l'électromètre dévie, c'est-à-dire que des charges positives et négatives ont été séparées. En opérant avec le dissolvant pur on vérifie qu'elles ne sont pas dues uniquement à l'ionisation de celui-ci et de l'air dans la région incandescente du tube, mais qu'elles proviennent aussi du sel qui s'est vaporisé.

Appareil et méthode d'observation. — Le courant d'air d'une trompe à eau entre en T (*fig.* 1) dans un vase S contenant, sur une hauteur de 10^{cm}, un demi-litre de la solution saline. Après avoir traversé une colonne verticale O remplie d'ouate qui arrête les grosses poussières, il passe dans le tube de porcelaine P. Celui-ci a 3^{cm} de diamètre et 30^{cm} de long. Il est chauffé sur une longueur de 15^{cm} par un fourneau en terre réfractaire alimenté par une série de becs de gaz. Un couple platine, platine rhodié, mesure la température.

A la sortie du tube P, le courant gazeux traverse un tube en laiton ou en plomb L en communication constante avec le sol. Puis un condensateur cylindrique, dont les deux armatures sont C et D, disposé dans une caisse métallique au sol qui sert d'écran. L'armature extérieure C est isolée de L par le procédé suivant : sur les extrémités des deux tubes sont fixées des rondelles d'ébo-

nite *a* et *b* de 2^{mm} d'épaisseur percées d'un trou central égal au diamètre des tubes. Elles sont appliquées l'une contre l'autre par de vis des pression. L'étanchement est obtenu grâce à une rondelle mince de mica placée entre les rondelles d'ébonite. Avec cette disposition, on a un très bon isolement jusqu'à 170° pour le courant gazeux.

Fig. 1.



L'armature centrale D est supportée de l'extérieur par un pied à vis isolé à l'ébonite et mobile parallèlement à l'axe de l'appareil. Une batterie d'accumulateurs A' charge D à un potentiel variable V. Une toile métallique *m* limite le champ du condensateur.

La mesure du courant d'ionisation se fait au moyen d'un électromètre Curie dont l'une des paires de quadrants Q' est constamment au sol et l'autre paire Q reliée à l'armature extérieure C et à un condensateur plan étalon qui n'est pas indiqué sur la figure et dont la capacité permettra d'évaluer les charges. L'aiguille est maintenue à un potentiel qui peut s'élever jusqu'à 80^{volts}, au moyen des accumulateurs A. Un commutateur I met Q et C au sol ou les isole.

L'observation est faite ainsi :

On lance le courant d'air dans l'appareil, et, lorsque la

température du tube P est constante, on relie l'électrode D à la batterie A′ qui la charge au potentiel V que nous supposons positif. On isole alors Q et C primitivement au sol. Grâce au champ électrique du condensateur, les charges positives sont recueillies par C et l'aiguille de l'électromètre dévie. On note le temps τ exigé pour une déviation de 150^{div} de l'échelle de l'électromètre, déviation qui correspond à un potentiel V_0 du système C, Q, connu par une graduation préalable de l'électromètre : V_0 est toujours inférieur à 1^{volt}.

Si γ est la capacité du système C, Q et du condensateur plan qui lui est adjoint, on a pour la charge i reçue en une seconde :

$$i = \frac{\gamma V_0}{\tau}.$$

On fait une observation semblable avec le courant gazeux ayant traversé le dissolvant pur, et l'on a par différence le *courant d'ionisation i* dû au sel.

La relation entre i et V peut être ainsi étudiée pour des régions différentes du courant gazeux, c'est-à-dire à des températures décroissantes en allongeant progressivement le tube L, de façon à éloigner le condensateur de la région incandescente du tube. Dans le sens des températures croissantes, on est limité par l'isolement des plaques a et b. Je n'ai pas dépassé 170° pour une température du tube égale à 900°.

Relation entre i et V. — Pour interpréter les résultats, il est utile de déterminer théoriquement la forme de la relation entre i et V dans l'hypothèse d'une ionisation du sol, c'est-à-dire en admettant que dans la région incandescente la vapeur saline fournît des centres chargés positifs et négatifs en égale quantité, qui servent de noyaux à des ions qu'on observe dans le courant gazeux.

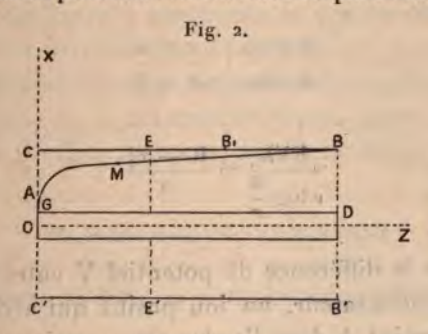
L'observation du courant d'ionisation dans une région du courant gazeux doit être faite dans des conditions

telles que les températures des tranches extrêmes soient voisines. Il est difficile de maintenir à une température constante par un chauffage extérieur une région étendue, car pour la précision des mesures il faut un débit assez élevé. Il est plus avantageux de donner au condensateur une longueur assez petite pour que la température moyenne puisse être considérée sans erreur sensible comme celle de l'ensemble, mais assez grande pour que les charges recueillies sous faible potentiel V puissent être évaluées exactement.

Afin d'établir une relation, au moins approchée, entre i et V, je néglige dans les calculs qui suivent la recombinaison des ions pendant le parcours du condensateur.

Soient (*fig.* 2) CB et GD les armatures du condensateur : CB est au potentiel zéro et GD au potentiel positif V.

Fig. 2.



Posons :

$$CB = \lambda, \quad OC = R, \quad OG = r, \quad OA = x_1,$$

$v =$ la vitesse du courant d'air, supposée parallèle à oz et uniforme pour tous les points du champ électrique,

$U = \pi v(R^2 - r^2) =$ débit du courant d'air,

$X =$ champ électrique en un point M de coordonnées x et z,

$K =$ mobilité d'un ion positif,

$p =$ densité des charges positives.

Un ion positif, parti à l'origine du temps du point A, est à l'époque t en M, sur une trajectoire AMB qui aboutit en B.

On a en M

$$dz = v\,dt,$$
$$dx = \mathrm{KX}\,dt$$

où

$$\mathrm{X} = \frac{\mathrm{V}}{x \log \frac{\mathrm{R}}{r}}.$$

Il vient

$$\frac{\mathrm{KV}}{v \log \frac{\mathrm{R}}{r}}\,dz = x\,dx,$$

d'où

$$\frac{\mathrm{KV}z}{v \log \frac{\mathrm{R}}{r}} = \frac{x^2}{2} + \text{const.} \tag{1}$$

Pour

$$z = 0, \qquad x = x_1,$$
$$z = \lambda, \qquad x = \mathrm{R},$$

donc on a

$$\frac{\mathrm{KV}\lambda}{v \log \frac{\mathrm{R}}{r}} = \frac{\mathrm{R}^2 - x_1^2}{2}. \tag{2}$$

Ainsi, pour la différence de potentiel V entre les armatures du condensateur, un ion positif qui arrivera en B partira du point A dont l'ordonnée x_1 satisfait à l'équation (2). Pour qu'un ion parti de G atteigne B il faut que V ait la valeur V_1 déduite de l'équation (2) où $x_1 = r$, soit

$$\mathrm{V}_1 = \frac{\mathrm{U} \log \frac{\mathrm{R}}{r}}{2\pi \mathrm{K}\lambda}. \tag{3}$$

Lorsque $\mathrm{V} > \mathrm{V}_1$ tous les ions positifs qui pénètrent dans le condensateur sont recueillis par l'armature CB et le courant i a la même valeur constante I quel que soit V.

C'est le courant limite, on a

$$I = Up. \tag{4}$$

Lorsque $V < V_1$ le courant i est donné par (5)

$$i = \pi(R^2 - x_1^2)\,vp = \frac{2\pi p K\lambda}{\log\frac{R}{r}} V. \tag{5}$$

Donc lorsque le potentiel V croîtra à partir de zéro le courant i augmentera proportionnellement à V, jusqu'à $V = V_1$ et ensuite aura une valeur constante I. La courbe du courant se composera de deux segments rectilignes OP et PP′ qui se coupent en un point P d'abscisse V_1.

En fait, par suite de la recombinaison des ions, les segments rectilignes sont réunis par une courbe *ab* d'autant plus étendue que la longueur λ est plus considérable (*fig.* 3). La figure 3 représente la courbe obtenue avec une solution de *chlorure de rubidium* à $\frac{1}{16}$ de molécule par litre et construite avec les nombres indiqués ci-dessous.

Résultats. — L'observation donne pour les vapeurs salines des courbes analogues à celle de la figure 3.

Premier exemple. — Sel RbCl.

La solution contient $\frac{1}{16}$ de molécule par litre d'eau.

Température du tube de porcelaine......... 810° C.
» condensateur............. 30° C.

$U = 122^{cm^3}$, $R = 1^{cm^3},2$, $r = 0^{cm^3},27$, $\lambda = 12^{cm^3}$.

Dans ce Tableau et les suivants, i est exprimé en unités électrostatiques C.G.S. et V en volts.

V.........	8	15	23	31	41	50	70	124	150	186	240
$10^{+3} \times i$...	5	10,4	14,9	19,1	20,8	22	24	25	25	25	25

Le courant limite = 0,025; le potentiel V_1 déduit de

la courbe par prolongement des deux parties rectilign OP et PP′ est 36 volts. Avec la formule (3), si l'on ca cule V_1 en adoptant pour la mobilité K le nombre 0^{cm}, relatif à un champ de 1 volt/cm et qu'une méthode direc indiquée plus loin fournit, on trouve $V_1 = 30$ volts. I concordance est satisfaisante.

Les nombres du Tableau ci-dessus se rapportent aus bien aux ions positifs qu'aux négatifs :

Le courant i a la même valeur pour les deux espèc d'ions.

Fig. 3.

Voici d'autres exemples d'observations pour lesquell le débit a varié de 80^{cm^3} à 130^{cm^3}.

1° *Sel* KI.

Concentration = $\frac{1}{4}$ de molécule ; température = 140°.

V.........	6	14	19	32	54	110	220
$10^{+3} \times i$...	40	73	80	92	101	111	116

Courant limite = 0,116.

2° *Sel* KI.

Concentration = 1 molécule; température = 140°.

V.........	6	14	19	32	54	110	220
$10^3 \times i$....	50	111	133	157	196	214	220

Courant limite = 0,220.

3° *Sel* KBr.

Concentration = 1 molécule; température = 70°.

V.........	15	24	50	74	100	165	220
$10^3 \times i$.....	24	39	62	71	75	99	91

Courant limite = 0,091.

Relation entre le courant limite et la concentration. — L'existence d'un courant limite prouve que, avec un champ suffisamment élevé, tous les ions transportés par le courant gazeux sont recueillis par le condensateur. Le nombre des charges doit être fonction de la concentration en sel du courant et l'observation du courant limite pour des concentrations différentes de la solution fournira la relation.

J'ai obtenu la loi suivante :

A une même température et pour un même sel le courant limite varie proportionnellement à la racine carrée de la concentration de la solution saline vaporisée.

Cette loi est identique à celle d'Arrhénius pour les flammes salées.

Voici quelques exemples d'observations :

1° Le courant gazeux est chargé d'*iodure de potassium*. On observe le courant limite dans deux tranches inégalement éloignées de la région incandescente. La concentration est exprimée en molécule M du sel par litre d'eau et le courant en unités électrostatiques.

	Concentration				
	M.	$\frac{M}{2}$.	$\frac{M}{4}$.	$\frac{M}{8}$.	$\frac{M}{16}$.
$10^3 \times I_1$.........	290	230	170	115	85
$10^3 \times I_2$.........	190	160	100	70	58

2° Le courant gazeux est chargé de *bromure de potassium* et l'observation a lieu comme ci-dessus.

	Concentration				
	M.	$\frac{M}{2}$.	$\frac{M}{4}$.	$\frac{M}{8}$.	$\frac{M}{16}$.
$10^3 \times I_1$.........	220	170	106	88	55
$10^3 \times I_2$.........	148	115	71	58	34

3° L'observation est faite dans une tranche avec le KCl et le $KAzO^3$.

	Concentration				
	M.	$\frac{M}{2}$.	$\frac{M}{4}$.	$\frac{M}{8}$.	$\frac{M}{6}$.
KCl : $10^3 \times I$...	210	150	97	66	50
$KAzO^3$: $10^3 \times I$...	156	106	78	55	37

La seule inspection des courants I établit l'exactitude de la loi énoncée.

Comparaison de l'ionisation des différents sels. — Pour comparer les différents sels, on dispose le condensateur C à la sortie du tube de porcelaine et avec le même débit on mesure le courant limite pour des solutions d'égale concentration.

Dans le Tableau suivant sont représentés les résultats obtenus avec des solutions à $\frac{1}{16}$ de molécule par litre. Le courant relatif à l'*iodure de potassium* est pris égal à l'unité. La température du tube de porcelaine = 800°.

RbCl.	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.
1,3	1	0,8	0,58	0,56
MnO^4K.	$\frac{1}{2}K^2CO^3$.	$KClO^3$.	KOH.	$\frac{1}{2}K^2SO^4$.
0,50	0,40	0,38	0,26	0,08

NaBr.	NaCl.	$CaCl^2$.	AzH^4Cl.	HCl.
0,08	0,06	0,03	0,01	0,01
AzO^3H.	Eau pure.	LiCl.	$MgCl^2$.	$BaCl^2$.
0,01	0,008	0,01	0,009	0
$SrCl^2$.	ZnCl.	$Pb(AzO^3)^2$.	$CuCl^2$.	$NiCl^2$.
0	0	0	0	0
Fe^2Cl^6.				
0				

Ainsi, à la température de 800°, les *sels alcalins* seuls donnent une conductibilité notable différente de l'eau pure ; les sels ammoniacaux, les acides et autres sels métalliques ne présentent rien de régulier. En gros, ce résultat est analogue à celui des flammes (mais il en diffère en ce sens que l'ionisation dépend de la nature du sel et non seulement du métal). Il y a lieu de remarquer que les conditions d'expérimentation sont différentes : dans la flamme salée, le sel est en majeure partie à l'état de vapeur; dans le courant d'air à 800°, une faible partie est vaporisée, le reste est probablement à l'état liquide et solide, car les températures de fusion des sels étudiés sont comprises entre 600° et 1200° et par suite la portion ionisable est variable avec la nature du sel et aussi le courant limite.

On peut, avec les nombres précédents, calculer le nombre des ions positifs et négatifs existant dans chaque centimètre cube du gaz. Si n est ce nombre, on a

$$I = Uen,$$

où $e =$ charge d'un ion.

On prendra $e = 3,4 \times 10^{-10}$, observée pour les gaz ordinaires.

Le courant I, représenté par l'unité pour $KI\frac{M}{16}$, est 0,133 avec un débit $= 85^{cm^3}$.

Donc

$$n = \frac{0,133 \times 10^{10}}{85 \times 3,4} = 4,6 \times 10^{6},$$

soit environ cinq millions d'ions par centimètre cube.

Ce nombre a été obtenu en dehors de la région incandescente où l'ionisation est certainement plus élevée. Mais, tel quel, il est du même ordre que celui des gaz ordinaires soumis aux rayons Röntgen.

Pour le comparer à la concentration saline du courant d'air, j'ai essayé de déterminer celle-ci en faisant passer le courant d'air à la sortie de la solution à travers un flacon rempli d'eau pure. J'ai reconnu qu'il était impossible d'arrêter complètement le sel et que la masse de sel recueillie était extrêmement faible. Pour avoir une idée approximative de la concentration j'ai adopté celle qu'indique Arrhénius pour les flammes à égalité de débit, soit $\frac{1}{4} \times 10^{-8}$ de la concentration de la solution. Avec ce chiffre on déduit que dans mes expériences une molécule de sel sur 100 est ionisée par la chaleur, c'est-à-dire que l'intensité d'ionisation est supérieure à celle des rayons Röntgen, puisque ceux-ci donnent, dans les conditions normales, un ion sur 10^{13} molécules d'air.

II. — Mobilités des ions.

L'observation d'un courant de saturation dans des régions différentes du courant d'air justifie l'hypothèse d'une ionisation du sel et prouve l'existence des ions positifs et négatifs dont les charges résultent de cette ionisation. Il importe de déterminer la mobilité des ions ou vitesse de déplacement dans un champ électrique unité La valeur de la mobilité nous renseignera sur la masse de l'ion à différentes températures.

Méthode de mesure. — J'ai mesuré les mobilités par une méthode qui consiste à comparer la vitesse d'un ion

dans le champ électrique d'un condensateur cylindrique à celle du courant d'air qui le transporte parallèlement à l'axe de ce condensateur. Ce procédé a servi déjà à différents expérimentateurs dans l'étude d'autres ions.

Supposons que l'armature extérieure CB du condensateur de la figure 2 soit divisée en deux parties isolées l'une de l'autre : l'une CEC'E', à l'entrée du courant d'air qui entraîne les ions parallèlement à son axe, est constamment au sol; l'autre EBE'B' est reliée à l'électromètre qui mesure la charge qu'elle reçoit en une seconde. L'électrode centrale reste entière. Si le champ électrique est faible, la déviation des ions du même signe vers les armatures sera petite et le courant de charge de l'électromètre faible. Si le champ électrique croît, ce courant augmentera, car l'armature EBE'B' recevra un plus grand nombre d'ions. Il atteindra un maximum dès que tous les ions seront reçus par les armatures, c'est-à-dire dès qu'un ion parti de G atteindra B. Le champ croissant davantage, la trajectoire d'un ion s'écarte de plus en plus de sa direction d'entraînement, et une portion graduellement décroissante de EBE'B' sera touchée par les charges. Enfin, pour un champ intense, tous les ions seront reçus par la première armature CEC'E' et l'électromètre n'indiquera plus de courant pour la seconde. Le champ électrique qui *correspond au maximum* fournit la mobilité.

Soit (*fig.* 2)

$$CE = \lambda_1, \qquad EB = \lambda_2 \qquad \text{et} \qquad CB = \lambda_1 + \lambda_2 = \lambda,$$

avec les mêmes notations qu'avant, V_1 sera le potentiel de charge de l'électrode intérieure, tel qu'un ion parti du point G rencontre l'autre armature à son extrémité B. V_1 est donné par la formule (3) établie avant,

$$V_1 = \frac{U \operatorname{Log} \frac{R}{r}}{2\pi K \lambda}.$$

Si $V < V_1$ le courant i reçu par l'armature EBE′B′ sera fourni par les ions qui, en une seconde, entreront à travers une couronne de la section CC′, dont les rayons extrêmes x_1 et x_2 sont donnés par l'équation (2) dans laquelle λ a les longueurs CB et CE, c'est-à-dire

$$x_1^2 = R^2 - \frac{2KV\lambda}{v \operatorname{Log} \frac{R}{r}},$$

$$x_2^2 = R^2 - \frac{2KV\lambda_1}{v \operatorname{Log} \frac{R}{r}},$$

d'où

$$(6) \qquad i = \pi v p (x_2^2 - x_1^2) = \frac{2\pi K p \lambda_2}{\operatorname{Log} \frac{R}{r}} V.$$

Quand $V = V_1$, alors $x_1 = r$, le courant est maximum et a la valeur i_m

$$(7) \qquad i_m = Up \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}.$$

Si $V > V_1$, un ion parti de G rencontre EB en un point B_1 qui se rapproche de E à mesure que V augmente. Les ions reçus par l'électromètre seront ceux qui traversent en une seconde la couronne de rayons r et x_2, donc

$$(8) \qquad i = \pi v p (x_2^2 - r^2) = Up - \frac{2\pi p K \lambda_1}{\operatorname{Log} \frac{R}{r}} V.$$

Ce courant i s'annule pour $V = W_1$ où

$$(9) \qquad W_1 = \frac{U \operatorname{Log} \frac{R}{r}}{2\pi K \lambda_1}.$$

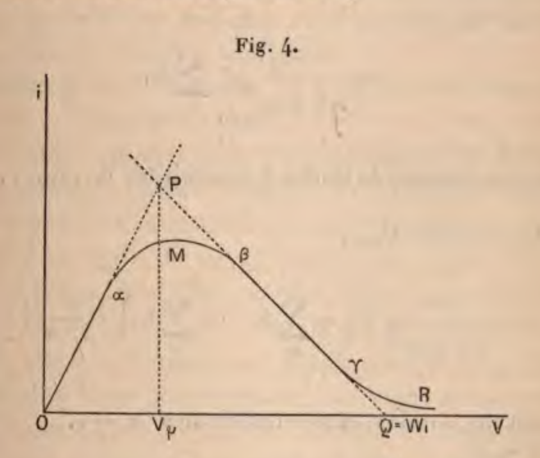
Pour ce potentiel un ion parti de G touche l'autre armature en E.

Donc, en faisant croître le potentiel V, la courbe de variation de i avec V se composera de deux droites OP et PQ dont les équations sont 6 et 8 : l'une partant de l'origine et montante, l'autre descendante qui coupe l'axe des V au point Q d'abscisse W_1. Ces deux droites se rencontrent en P d'abscisse $V_1 = V_r$ (*fig.* 4).

Première remarque. — Le calcul précédent ne tient pas compte de la diffusion toujours possible des ions vers les parois du condensateur et vers les parties les plus éloignées du courant gazeux.

Ainsi, lorsque le potentiel V a atteint la valeur W_1, il peut arriver que des ions soient entraînés par diffusion au delà de la tranche EE′ (*fig.* 2) et soient reçus par la deuxième partie du condensateur, qui, théoriquement, ne devrait plus se charger : de ce fait, dans la courbe de la figure 4, au voisinage du point Q, la partie rectiligne γQ sera remplacée par la courbe γR. La diffusion aura aussi pour effet d'arrondir l'angle vif αPβ.

Fig. 4.



Deuxième remarque. — On a supposé aussi que le courant gazeux ne transportait qu'une seule espèce d'ions du même signe. Or il peut arriver, et c'est le cas pour les

ions étudiés à basse température, qu'il y ait, avec la même concentration du sel, plusieurs espèces d'ions de mobilités différentes $K_1, K_2, K_3, \ldots, K_n$. Pour chaque sorte d'ions, on a un potentiel V_1 donné par la formule (3) et pour tous la série $V_1, V_2, V_3, \ldots, V_n$.

Si, par exemple,

$$K_1 > K_2 > K_3 > \ldots > K_n,$$

alors

$$V_1 < V_2 < V_3 < \ldots < V_n;$$

admettons pour simplifier que la densité des charges électriques du même signe soit égale à p pour les n espèces d'ions. Posons

$$I = nUp.$$

On calcule aisément avec les formules précédentes le courant i qui correspond à un potentiel V de l'armature intérieure.

On trouve :

Si $V < V_1$

$$(10) \qquad i = \frac{2\pi\lambda_2 I}{nU \operatorname{Log} \frac{R}{r}} V \sum_1^n K,$$

$\sum_1^n K$ est la somme de toutes les mobilités $K_1, K_2, \ldots, K_n$.

Si $V_m > V > V_{m-1}$

$$(11) \qquad i = \frac{2\pi I}{nU \operatorname{Log} \frac{R}{r}} V \left(\lambda_2 \sum_m^n K - \lambda_1 \sum_1^{m-1} K \right) + \frac{m-1}{n} I,$$

où m est un nombre entier inférieur à $n+1$.

Si $V > V_n$

$$(12) \qquad i = I - \frac{2\pi I \lambda_1}{nU \operatorname{Log} \frac{R}{r}} V \sum_1^n K.$$

La courbe du courant i se composera donc des parties rectilignes $O\alpha$ et $\beta\gamma$ (*fig.* 4) représentant les équations (10) et (12), qui seront réunies entre elles par une série de petits segments rectilignes représentés par l'équation (11) où m varie de 2 à n et qui s'étendent du potentiel V_1 au potentiel V_n. Si donc les mobilités K ne sont pas très différentes, au lieu de l'angle net OPQ, on observera un angle dont les côtés seront raccordés par une courbe telle que $\alpha M \beta$.

En résumé, au lieu des deux droites OP et PQ, l'expérience fournira la courbe $O\alpha\beta\gamma R$. Cette courbe déterminée on prolonge les segments rectilignes extrêmes $O\alpha$ et $\beta\gamma$ qui se coupent en P dont l'abscisse V_μ donne la *mobilité moyenne* K par la formule

$$K = \frac{U \log \frac{R}{r}}{2\pi\lambda V_r}. \qquad (13)$$

Comme on néglige la recombinaison des ions, il faut que les mesures soient faites avec un débit U élevé afin que la durée du trajet λ soit petite.

Dispositif expérimental. — L'appareil de mesure est celui qui est représenté figure 1.

L'armature extérieure du condensateur C est divisée en deux parties de même diamètre et de même longueur, isolées l'une de l'autre par le dispositif à double rondelle d'ébonite et lame de mica, décrit plus haut (première Partie). L'une des deux parties, celle qui continue le tube L, est au sol ; l'autre, réunie à l'électromètre mesureur de charges. L'armature intérieure qui sera chargée au potentiel V est supportée de l'extérieur et sa longueur égale la somme des parties de l'armature extérieure.

Le courant d'air est lancé dans l'appareil et l'on note à l'électromètre le courant de charge i pour différentes valeurs de V ; on construit la courbe de la figure 4 et l'on déduit V_μ, ensuite K par la formule 13.

Exemples de mesures.

I. Les constantes de l'appareil sont :

$$R = 2^{cm}, \qquad r = 0^{cm},25, \qquad \lambda = 12^{cm},$$
$$\log \frac{R}{r} = 2,0794, \qquad U = 131^{cm^3}.$$

La formule 13 donne

$$K = \frac{3,61}{V_\mu}.$$

Dans les Tableaux suivants, V est exprimé en volts le courant i en unités arbitraires.

1° *Sel* KI.

Concentration : $\frac{M}{4}$. Ions positifs. Température = 100°.

V..........	4	6	11	15	21	23,5	27	35
i..........	29	42	58	66	54	40	21	5

D'où

$$V_\mu = 14 \text{ volts}$$

et

$$K = 0^{cm},26$$

pour un champ de 1 volt : cm.

2° *Sel* KCl.

Concentration : M. Température = 170°. Ions négatifs.

Première observation :

V..............	4	6	9	11	15	18	25
i..............	36	55	58	54	37	20	7

$$V_\mu = 8,5 \text{ volts}.$$

Deuxième observation :

V..........	4,25	7	8,5	13	15	19	30
i..........	32,5	46	54	50	37	29	13

$$V_\mu = 9 \text{ volts}.$$

Troisième observation :

V..............	4	7	9	11	15	19	30
i..............	31	58	77	83	71	40	20

$$V_\mu = 11,5 \text{ volts.}$$

Moyenne des trois observations : $K = 0^{cm},37$.

II. Pour la série suivante les constantes de l'appareil sont :

$$R = 2^{cm}, \quad r = 1^{cm},05, \quad \lambda = 12^{cm},$$

$$U = 85^{cm^3}, \quad \log\frac{R}{r} = 0,6419.$$

La formule de calcul est

$$K = \frac{0,72}{V_\mu}.$$

1° *Sel* $KAzO^3$.

Concentration : $\frac{M}{16}$. Ions positifs. Température = 15°.

V..............	6	10	14	19	23	26	29
i..............	20	31	34	37	34	27	15

$$V_\mu = 18 \text{ volts}, \quad K = 0^{cm},04.$$

2° *Sel* KCl.

Concentration : M. Ions négatifs. Température = 15°,

V.......	13	18	25	32	40	52	69	80	102
i.......	30	47	60	66	75	71	23	10	3

$$V_\mu = 42 \text{ volts}, \quad K = 0^{cm},017.$$

Dans ces expériences à 15°, le tube L (*fig.* 1) est en plomb. Il a la forme d'U et plonge dans un récipient plein d'eau à basse température, qui refroidit rapidement le courant d'air.

Les courbes qu'on peut construire avec les nombres ci-dessus sont analogues à celle de la figure 4. On observe bien la partie $\alpha\beta$ qui relie les deux droites $O\alpha$ et βQ.

Cette partie $\alpha\beta$, peu développée aux températures supérieures à 60°, s'étend au contraire aux températures inférieures. Il semble donc qu'au voisinage de 15° les ions ne sont pas tous de même mobilité, et que les nombres *observés ne sont que des moyennes.* A mesure que la température s'élève, le courant d'air est plus homogène, les ions d'une espèce prédominent.

Résultats. — L'étude des mobilités a été faite avec les sels les plus conducteurs : KI, KCl, KBr, $KAzO^3$, RbCl et $\frac{1}{2}$ K^2CO^3, entre les températures 15° et 170° au condensateur:

I. Pour le même sel :

a. Les mobilité positives et négatives sont égales.

b. Elles *diminuent* à mesure que la concentration du courant gazeux *croît.* Ce résultat est à rapprocher de celui des flammes.

c. Elles décroissent rapidement à mesure que la température s'abaisse.

II. Pour des sels différents, toutes choses égales d'ailleurs, les mobilités dépendent de la nature du sel.

Égalités des mobilités positives et négatives. — Pour le même sel, la mobilité de l'ion positif est toujours égale à celle de l'ion négatif entre 15° et 170°.

Voici comme exemples les nombres observés à 110° avec un courant d'air qui a traversé une solution contenant de l'iodure de potassium à différentes concentrations. Ils sont exprimés en cm : sec pour un champ de 1 volt : cm.

	Concentrations.				
	M.	$\frac{M}{2}$.	$\frac{M}{4}$.	$\frac{M}{8}$.	$\frac{M}{16}$.
Ions positifs.........	0,16	0,24	0,27	0,37	0,49
Ions négatifs........	0,16	0,22	0,27	0,41	0,46

L'erreur expérimentale pouvant atteindre $\frac{1}{10}$, on peut

considérer l'égalité comme établie pour chaque concentration.

Variation de la mobilité avec la concentration. — Le Tableau suivant renferme les résultats pour différentes concentrations et températures. Les mobilités sont exprimées comme avant en cm : sec pour un champ 1 volt : cm.

TABLEAU DES MOBILITÉS.

Sel.	Concentration.	Températures. 170°.	110°.	100°.	70°.	30°.	15°.
KI	M....	0,20	0,15	0,12	0,10	0,045	0,013
	$\frac{M}{4}$....	0,45	0,28	0,26	0,15	»	0,028
	$\frac{M}{16}$....	0,68	0,46	0,42	0,21	0,064	0,040
KCl	M....	0,39	0,16	0,16	0,10	0,045	0,015
	$\frac{M}{4}$....	0,65	0,27	0,24	0,15	»	0,024
	$\frac{M}{16}$....	0,90	0,47	0,40	0,24	0,072	0,051
KBr	M....	0,42	0,20	0,15	0,09	0,046	0,012
	$\frac{M}{4}$....	0,72	0,35	0,27	0,16	»	0,026
	$\frac{M}{16}$....	0,95	0,57	0,45	0,28	0,083	»
$KAzO^3$	M....	0,28	0,14	0,08	0,09	0,033	0,012
	$\frac{M}{4}$....	0,51	0,26	0,17	0,15	»	0,026
	$\frac{M}{16}$....	0,80	0,40	0,33	0,21	0,068	0,040
$\frac{1}{2}K^2CO^3$	M....	0,72	»	0,36	0,24	»	0,035
RbCl	$\frac{M}{16}$....	0,72	»	0,30	0,19	0,084	0,021

Les nombres de ce Tableau montrent que, à chaque température comprise entre 0° et 170°, la mobilité des ions *varie en sens inverse de la concentration.*

La loi de variation pour les quatre sels KI, KCl, KBr, $KAzO^3$ est bien représentée par la formule (14)

$$K = \frac{K_0}{C^m}, \tag{14}$$

dans laquelle m et K_0 sont des coefficients numériques particuliers à chaque sel.

Voici, par exemple, pour le KCl, les nombres calculés avec les valeurs de m et K_0 indiquées à chaque température dans cet autre Tableau :

		Températures.					
		170°.	110°.	100°.	70°.	15°.	
	m..	0,33	0,38	0,31	0,30	0,37	Valeur moy.
	K_0..	0,39	0,16	0,16	0,10	0,0155	$m = 0,34$.
Concentration.	M..	0,39	0,16	0,16	0,10	0,0155	
	$\frac{M}{4}$..	0,62	0,28	0,25	0,15	0,026	
	$\frac{M}{16}$..	0,97	0,46	0,38	0,23	0,043	

Dans le calcul, la concentration de la solution M, c'est-à-dire de 1^{mol} par litre, est prise égale à l'unité.

Comparés aux nombres du Tableau précédent, on s'assure que les différences ne dépassent pas l'erreur expérimentale de $\frac{1}{10}$.

Le même calcul donne :

	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.
m.........	0,42	0,34	0,39	0,41

La valeur moyenne de tous ces nombres est $m = 0,39$, voisin de 0,33, d'où cette loi :

La mobilité varie sensiblement comme l'inverse de la racine cubique de la concentration.

Dans les *flammes salées*, la variation de la mobilité négative avec la concentration est moins rapide et la mobilité positive est constante. La première varie pour les

sels de potassium de 660^{cm} à 1320^{cm}, lorsque la concentration diminue de M à $\frac{M}{256}$, tandis que la seconde $= 80^{cm}$. Une différence existe donc au point de vue des mobilités, différence qui tient à l'écart des températures.

Masse des ions. — A 170°, la température la plus élevée de mes observations actuelles, les mobilités ne dépassent pas 1^{cm}. Elles sont ainsi 1000 fois plus petites que dans les flammes et aussi plus faibles que celles des gaz röntgenisés : Zélény a trouvé pour l'air sec à 14° et pression normale $1^{cm},36$ pour l'ion positif et $1^{cm},87$ pour l'ion négatif. Avec les gaz issus d'une flamme de bec Bunsen, Mc. Clelland (*Philos. Mag.*, 1898) a obtenu des mobilités du même ordre :

A 230°	$0^{cm},23$
160	0,21
105	0,04

A 15° la différence s'accentue encore, car les mobilités des ions de sel tombent entre $0^{cm},013$ et $0^{cm},05$, soit 25 fois plus faibles que les ions des gaz ordinaires, mais beaucoup plus grandes que les mobilités des ions dus à l'oxydation du phosphore, pour lesquels Bloch a observé des nombres de l'ordre du centième de millimètre. Les ions de sel *se placent donc entre ces gros ions du phosphore et ceux de l'air dus aux rayons Röntgen.*

Puisque à la même température et dans un milieu gazeux qui ne varie guère, car la masse de sel entraînée est toujours très petite, on observe des ions à mobilités très différentes, il est naturel de penser que la variation de mobilité tient à la différence des masses : nous admettons naturellement que chaque ion est *porteur d'une charge positive ou négative égale à celle que transporte un atome d'hydrogène dans l'électrolyse ordinaire.* Dans ces conditions, la théorie cinétique des gaz nous renseigne sur la masse d'un ion.

D'après la théorie cinétique des gaz, si l'on veut calculer la vitesse d'un ion qui, sous l'action d'un champ électrique, se déplace dans un gaz, il faut tenir compte du frottement dû au milieu, c'est-à-dire calculer les quantités de mouvement communiquées à l'ion par le choc des molécules du gaz. Or, celles-ci sont polarisées par le champ électrique que crée autour de lui l'ion chargé et, par suite, la trajectoire de chaque molécule sera modifiée par l'attraction électrique de celui-ci lorsque la molécule s'en approchera. Cependant, si l'ion est très gros par rapport à une molécule, la modification sera négligeable et l'on pourra admettre en première approximation que le choc a lieu entre corps élastiques non chargés.

Dans cette hypothèse, la théorie de Maxwell donne le résultat suivant (LANGEVIN, *Annales de Chimie et de Physique,* juin 1905). L'ion est assimilé à un assemblage de molécules d'air dont la masse égale celle de l'ion. Soit alors x le rapport du diamètre d'un ion au diamètre s d'une molécule d'air; ϖ la pression et ρ_0 la masse spécifique du gaz à zéro sous pression ϖ; T la température absolue; $e =$ charge d'un ion, on a

$$(15) \qquad K = \frac{3}{2} \frac{e}{s^2(1+x)^2} \sqrt[2]{\frac{1}{2\pi\varpi\rho_0} \frac{T}{273} \left(1 + \frac{1}{x^3}\right)}.$$

Si x est grand vis-à-vis de l'unité, cette formule donne

$$K = \frac{3e}{2s^2x^2} \sqrt[2]{\frac{1}{2\pi\varpi\rho_0} \frac{T}{273}}.$$

Si l'on pose dans le système électrostatique :

$$e = 3,4 \times 10^{-10}, \qquad \varpi = 10^6,$$
$$s = 3 \times 10^{-8}, \qquad \rho_0 = 1,3 \times 10^{-3}.$$

La formule (15) devient

$$(16) \qquad K = \frac{6,3 \times 10^3}{(1+x)^2} \sqrt[2]{\left(1 + \frac{1}{x^3}\right) \frac{T}{273}}.$$

En donnant à x des valeurs entières croissantes à partir de l'unité, on peut, à T°, calculer les mobilités des ions de diamètre xs.

On trouve ainsi :

A 170°..... les mobilités observées correspondent aux valeurs de x comprises entre 4 et 10.
A 70°...... entre 14 et 9.
A 15°...... entre 40 et 20.

Entre 170° et 70° les ions de sel se comportent donc comme s'ils étaient formés d'un centre électrisé de la grosseur d'une molécule d'air, entouré de deux à sept couches de molécules. La même formule donne pour les ions de l'air ordinaire une seule couche de molécules.

Pour les températures inférieures à 70°, x croît rapidement; à 15° il ne faut pas moins de dix à vingt couches de molécules pour constituer la masse de l'ion. Celui-ci devient comparable à une petite goutte ou une fine poussière; avec $x = 40$ sa masse égale celle de 64 000^{mol} d'air.

Explication de la loi des mobilités. — La grosseur des ions des sels aux températures peu élevées ne peut surprendre si l'on examine la constitution du milieu gazeux où ils sont formés. Celui-ci se charge de sel en barbotant dans une solution et traverse une région chauffée vers 800° ou 900°, c'est-à-dire à [illegible]pérature qui n'est guère différente de la températ[illegible]e fusion en grosse masse des sels étudiés. Le courant gazeux contiendra, avec la vapeur du sel qui s'ionisera, des poussières salines qui vont se condenser sur les centres chargés sans distinction du signe. La condensation augmentera à mesure que la température s'abaissera, et l'on aura ainsi de gros ions dont les masses seront les mêmes pour les deux espèces d'ions, c'est-à-dire qu'on observera des *mobilités égales*.

Si l'on admet que les centres chargés, placés dans un

milieu rempli de poussières, se partagent celles-ci pour constituer les ions, alors la masse de sel transportée par les ions sera proportionnelle à la concentration des poussières, c'est-à-dire du courant gazeux. La densité des charges variant comme la racine carrée de la concentration, alors la masse de chaque ion suivra la même loi. Le rapport x de la formule (15) croîtra comme la racine sixième de la concentration et, d'après la même formule appliquée au cas ou x est grand vis-à-vis de l'unité, K *variera en sens inverse de la racine cubique de la même concentration.* Nous trouvons ainsi la loi observée.

On a donc une explication simple de la loi des mobilités en regardant les ions comme dus à des charges séparées à haute température dans le sel et s'entourant ensuite des molécules salines non vaporisées ou provenant de la vapeur condensée par l'abaissement de température du courant gazeux qui s'éloigne de la région chauffée.

Variation de la mobilité avec la température. — Le Tableau des mobilités montre que, pour le même sel et la même concentration, la mobilité diminue rapidement avec la température. Le même fait résulte des observations de M. Clelland pour les gaz issus d'une flamme et, moi-même, j'ai montré que, dans la flamme, les mobilités sont très élevées.

J'ai trouvé qu'une formule simple représente convenablement pour le même sel la variation de K avec la température absolue, à partir de 70° C. Cette formule est

$$K = AT^n, \tag{17}$$

dans laquelle n est voisin de 5.

Au-dessous de 70°, les mobilités calculées sont nettement plus élevées que les valeurs observées. Il est à remarquer que c'est au-dessous de cette température que les courbes de la figure 4 indiquent dans le courant gazeux des ions de même signe mais de mobilités différentes.

Au-dessus, au contraire, le courant gazeux est plus homogène.

Voici, pour le KCl à concentration d'une molécule par litre, le Tableau de comparaison des mobilités calculées et observées :

$$\text{Log nép.} = \overline{14},35, \qquad n = 5.$$

T	2000°.	443°.	383°.	373°.	343°.	315°.	303°.	288°.
K calculé	708	0,38	0,18	0,16	0,105	0,069	0,057	0,044
K observé	660	0,39	0,16	0,16	0,10	0,078	0,045	0,015

Les mobilités sont exprimées en centimètres.

Dans la colonne 2000°, le nombre observé est celui que j'ai mesuré pour l'ion négatif dans une flamme chargée de sel (*Mémoire cité*). Il est remarquable que la formule établie dans l'intervalle 70°-170 convienne suffisamment bien à 2000°.

Voici pour les différents sels les valeurs obtenues pour n :

Concentrations.	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.	RbCl.	$\frac{1}{2}(K^2CO^3)$.
M	4,61	5	5,06	5,14	»	4,4
$\frac{M}{4}$	4,65	5	5,07	5,15	»	»
$\frac{M}{16}$	4,67	5	5,06	5,13	5,2	»
n moyen	4,64	5	5,06	5,14	5,2	4,4

Les coefficients A croissent comme la racine carrée de la concentration.

Bien que la formule (17) soit pratiquement bonne à 2000°, on ne peut en conclure qu'elle représente pour tous les ions la variation de la mobilité avec la température. Elle doit être regardée comme une formule empirique strictement applicable aux ions des sels, et même pour ceux-ci elle ne doit plus être exacte à partir d'une certaine température, car la mobilité positive devient plus petite que la mobilité négative pour tendre à 2000° vers

80^{cm}. Je me propose dans des expériences ultérieures de fixer, pour chaque sel, la température à laquelle s'effectue la séparation des mobilités positives et négatives et de combler l'intervalle entre 170° et 2000°. Il est vraisemblable que cette température est celle pour laquelle la vaporisation du sel dans le courant gazeux est complète et où les poussières salines qui alourdissent les ions sont en faible proportion.

Recombinaison des ions.

Quand on observe le *courant limite* dans une tranche de plus en plus éloignée de la région chauffée, on constate qu'il diminue comme si les charges séparées se recombinaient, ainsi que cela a lieu pour les gaz ordinaires. Il est naturel de supposer que les attractions mutuelles des ions de signes contraires provoquent, par collisions, une recombinaison progressive suivant la loi d'action

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha p^2, \tag{18}$$

où p égale la densité des charges positives ou négatives et α le coefficient de recombinaison qui doit être indépendant du champ électrique existant dans le gaz. On sait que pour l'air ionisé par les rayons Röntgen, dans les conditions normales, $\alpha = 3400$ en unités électrostatiques.

J'ai mesuré α pour les ions de sel aux deux températures 80° et 15° et j'ai trouvé qu'il était bien défini pour chaque concentration du courant gazeux.

Méthode de mesure. — Le procédé employé est celui qui a servi à Tounsend pour la mesure du même coefficient dans les gaz ordinaires.

Dans deux tranches du courant gazeux distantes de x_1 et x_2 du centre de la région chauffée, on détermine les courants limites I_1 et I_2.

Si p_1 et p_2 sont les densités des charges positives et U le débit, on a

$$I_1 = Up_1, \qquad I_2 = Up_2.$$

Soit v la vitesse du courant gazeux, on a, d'après (18),

$$\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} = \frac{\alpha}{v}(x_2 - x_1),$$

ou

$$\frac{U}{I_2} - \frac{U}{I_1} = \frac{\alpha}{v}(x_2 - x_1),$$

d'où α.

Cette dernière formule peut s'écrire autrement. Soit γ la capacité de l'électromètre et du condensateur qui reçoivent les charges I_1 et I_2 ; soient τ_1 et τ_2 les durées en secondes de charge de cette capacité à un potentiel V_0 connu ; on a

$$I_1 = \frac{\gamma V_0}{\tau_1}, \qquad I_2 = \frac{\gamma V_0}{\tau_2};$$

d'où

(19) $$\alpha = \frac{Uv}{\gamma V_0} \frac{\tau_2 - \tau_1}{x_2 - x_1}.$$

Dispositif expérimental. — L'appareil qui a servi est celui de la figure 1. Le condensateur C est composé d'un tube de laiton de $0^m,40$ de longueur et d'un diamètre égal à $3^{cm},50$: il est relié à l'électromètre et à un condensateur plan de capacité calculable. L'électrode intérieure a 6^{cm} de long et $0^{cm},5$ de diamètre, elle peut être déplacée le long du tube C. Elle est chargée à un potentiel de 220 volts suffisant pour obtenir le courant limite. On fixe l'électrode d'abord en x_1, puis en x_2 : la distance $x_2 - x_1$ est choisie de façon que les températures extrêmes ne soient pas trop différentes et c'est à leur moyenne qu'on rapporte les résultats. A 80°, avec $x_2 - x_1 = 12^{cm}$, les tranches extrêmes différaient de 5° à 6°. A 15°, avec $x_2 - x_1 = 20^{cm}$, la différence était une petite fraction de degré.

Exemples de mesures.

(I) Temp. = 80°, $x_2 - x_1 = 12^{cm^3}$, $v = 14^{cm^3},4$,
$U = 133^{cm^3}$, $C = 265$, $V_0 = 1^{volt},11$,
$\alpha = 160(\tau_2 - \tau_1)$,

(1) $KAzO^3$, conc. $= \frac{M}{16}$.

τ_2........	55	47	51	48	54	56
τ_1........	45	38	41	40	46	46
$\tau_2 - \tau_1$....	10	9	10	8	8	10

$\tau_2 - \tau_1$ moy. = 9,1, $\alpha = 1456$.

(2) KBr, conc. $= \frac{M}{16}$.

τ_2......	46	52	44	40,5	42	44
τ_1......	38	42	33	30	33	34
$\tau_2 - \tau_1$..	8	10	11	10,5	9	10

$\tau_2 - \tau_1$ moy. = 9,7, $\alpha = 1552$.

(II) Temp. = 15°, $x_2 - x_1 = 20^m$,
$U = 85^{cm^3}$, $v = 9^{cm^3},04$, $C = 265$, $V = 1^{volt},11$,
$\alpha = 39,2(\tau_2 - \tau_1)$,

(1) KI, conc. $= \frac{M}{4}$.

τ_2...	30	29	29	30	30	30	τ_2 moy. = 29,6
τ_1...	26	26	26	25,5	25	26	τ_1 moy. = 25,7
							$\tau_2 - \tau_1$ = 3,9

$\alpha = 153$.

(2) KCl, conc. = M.

τ_2...	26,5	26	27	26,5	24	23,5	τ_2 moy. = 25,56
τ_1...	23,5	23	23	22	22	23,5	τ_1 moy. = 22,83
							$\tau_2 - \tau_1$ = 2,73

$\alpha = 106$.

Résultats. — Les valeurs de α obtenues sont indiquées dans les deux Tableaux suivants. Elles sont exactes à $\frac{1}{10}$ près.

Température : 80°.

s.	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.	$\frac{1}{2}K^2CO^3$.	KOH.	$KMnO^4$.	RbCl.
..	415	410	421	348	1146	1215	»	»
.	795	811	843	763	»	»	»	»
..	1324	1576	1552	1408	»	»	2720	1216

(II) Température : 15°.

Concentrations.	KI.	KIC.	KBr.	$KAzO^3$.	$\frac{1}{2}K^2CO^3$.	RbCl.
M.....	78	106	84	89	196	»
$\frac{M}{4}$.....	157	170	202	200	»	»
$\frac{M}{16}$.....	»	»	»	»	»	141

D'où la loi :

A une température donnée, le coefficient de recombinaison α varie pour chaque sel comme l'inverse de la racine carrée de la concentration. — Pour les sels de potassium KI, KCl, KBr, $KAzO^3$, il a sensiblement la même valeur à égalité de concentration.

Il diminue à mesure que la température s'abaisse, c'est-à-dire à mesure que la mobilité décroît.

Il est à remarquer que les valeurs précédentes de α sont comprises entre 3400, coefficient de l'air ionisé par rayons Röntgen et celui des ions du phosphore voisin de l'unité d'après Bloch.

Donc, aussi bien par leurs mobilités que par leurs coefficients de recombinaison, les ions des va[illegible]s salines se placent entre les ions gazeux ordinaires [illegible]ux du phosphore.

On peut expliquer la loi de variation de α en se rappelant que les ions de sel ont une masse élevée comparée à celle des ions ordinaires. La formule (16) déduite de la

théorie cinétique a montré, qu'aux environs de 100°, ils se comportent comme formés d'un centre électrisé de la grosseur de 1^{mol} d'air entourée de 2 à 7 couches de molécules et qu'au voisinage de 15° le nombre des couches peut s'élever jusqu'à 20 et que la masse de l'ion égale celle de 64000^{mol} d'air. Donc, relativement à celle de l'air, leur vitesse d'agitation thermique sera faible, puisque à la même température elle varie, comme l'inverse de la racine carrée de la masse de l'ion. Or, la recombinaison étant due à des collisions entre ions de signes opposés, si ceux-ci sont gros, leur vitesse pourra ne pas être assez élevée pour qu'ils se séparent après le choc et la majeure partie des collisions sera suivie de recombinaison.

Or, le coefficient α est donné par la formule de Langevin (*Thèse de Doctorat*, 1902),

$$\alpha = 4\pi(K_1 + K_2)\varepsilon \tag{20}$$

dans laquelle K_1 et K_2 sont les mobilités positives et négatives et ε un coefficient inférieur à l'unité qui égale le rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre les ions.

Dans le cas de gros ions, $\varepsilon = 1$ et comme, d'ailleurs, on a trouvé $K_1 = K_2$, il suit que α sera proportionnel à la mobilité et, par suite, *augmentera lorsque la concentration décroîtra*. Comme $\varepsilon = 1$ est un cas extrême, on conçoit qu'on n'observe pas exactement la même loi de variation avec la concentration pour les mobilités et le coefficient de recombinaison. A 15°, où l'ion est plus gros qu'à une température supérieure, α sera plus petit.

Calcul de ε. — On peut d'ailleurs, avec la formule (21),

$$\alpha = 8\pi K\varepsilon \tag{21}$$

calculer ε.

La formule (17) nous donne K à 80°; on connaît, du reste, les mobilités à 15°, d'où ε.

Voici les résultats de ce calcul :

(I) Température = 80°.

Concentrations.	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.	$\frac{1}{2}K^2CO^3$.	RbCl.
M........	0,61	0,45	0,46	0,57	0,56	»
$\frac{M}{4}$.......	0,62	0,56	0,55	0,67	»	»
$\frac{M}{16}$.......	0,65	0,67	0,66	0,72	»	0,73
ε moy.....	0,63	0,56	0,56	0,65	0,56	0,73

La moyenne générale est

$$\varepsilon = 0,62.$$

A 80°, les $\frac{2}{3}$ des collisions sont suivies de recombinaison et, pour chaque sel, ε varie légèrement en sens inverse de la concentration.

(II) Température = 15°.

Concentrations.	KI.	KCl.	KBr.	$KAzO^3$.	$\frac{1}{2}K^2CO^3$.	RbCl.
M........	0,80	0,93	0,94	0,99	0,74	»
$\frac{M}{4}$.......	0,74	0,94	1,03	1,02	»	»
$\frac{M}{16}$.......	»	»	»	»	»	»
ε moy.....	0,77	0,94	0,99	1,01	0,74	0,89

La moyenne générale de ε est 0,89, donc, à 15°, les $\frac{9}{10}$ des collisions sont accompagnés de recombinaisons et, à cette température, l'influence de la concentration sur ε est nulle.

III. — Énergie d'ionisation.

Les centres chargés qui servent de noyaux aux ions proviennent de la vapeur du sel et sont produits dans la région où le courant gazeux est chauffé à 800° et 900°.

Pour séparer deux centres de signes opposés il faut vaincre l'attraction électrique qui s'exerce entre eux, c'est-à-dire fournir au sel une certaine quantité d'énergie qui, rapportée à la molécule du sel, sera *l'énergie d'ionisation*.

On peut représenter la formation des centres chargés à partir des molécules salines par l'équation symbolique qui caractérise l'équilibre chimique d'un électrolyte binaire partiellement dissocié

$$S \rightleftharpoons \overset{+}{I} + \overset{-}{I}$$

où S représente 1^{mol} de sel et $\overset{+}{I}$, $\overset{-}{I}$ les ions qui en proviennent.

Si γ est la concentration des molécules S non ionisées, n celle des centres chargés positifs ou négatifs, la loi d'action de masse donne

$$\frac{n^2}{\gamma} = K$$

où

$$K = \text{constante d'ionisation à } T^0.$$

Or, γ diffère très peu de C concentration moléculaire du courant gazeux, car l'ionisation ne s'applique qu'à un petit nombre de molécules, une sur mille environ.

On peut écrire

$$n^2 = KC. \tag{21}$$

Si U_0 est le débit du courant gazeux mesuré à zéro, le débit U à T^0 est

$$U = U_0 \frac{T}{273}.$$

Le courant limite I que l'on observera à T^0 dans la région d'ionisation sera

$$I = U_0 \frac{T}{273} ne,$$

où

$$e = \text{charge d'un ion.}$$

Si d'ailleurs C_0 est la concentration moléculaire du courant gazeux à zéro, sa concentration C à T sera

$$C = \frac{273}{T} C_0.$$

En posant donc

$$A = \frac{273}{U_0^2 e^2 C_0},$$

il vient

$$\frac{n^2}{C} = \frac{AI^2}{T},$$

d'où

(22) $$\frac{AI^2}{T} = K.$$

Puisque, à température constante T, K est constant, alors, $AI^2 =$ constante et, par suite, *le courant limite sera proportionnel à la racine carrée de la concentration de la solution,* ce que l'expérience a fourni.

D'après Van t'Hoff on a, pour représenter les variations de K avec T, l'équation

(23) $$\frac{d \log K}{dT} = \frac{QE}{RT^2}$$

où

E = équivalent mécanique de la chaleur $= 4,17 \times 10^7$;
R = constante des gaz parfaits $= 8,32 \times 10^7$;
Q = chaleur absorbée par une molécule S pour fournir les deux ions.

Le rapport $\frac{E}{R} = \frac{1}{2}$ sensiblement.

Si l'on intègre l'équation (23) entre deux températures T_1 et T_2 assez rapprochées pour que Q ne varie pas notablement, on a, en remplaçant K par la valeur tirée de (22),

(24) $$\frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \log \frac{I_1^2}{I_2^2} \frac{T_2}{T_1}.$$

Cette équation donnera Q si l'on mesure les courants limites I_1 et I_2 aux températures T_1 et T_2 de la région d'ionisation.

Détermination expérimentale de Q. — Il est difficile de déterminer les courants I_1 et I_2 dans la région incandescente du tube où s'effectue l'ionisation parce que le tube de porcelaine et les conducteurs qu'on devrait y introduire ionisent fortement l'air et la mesure des charges du sel devient incertaine.

Il est plus avantageux de disposer le condensateur de mesure à la sortie du tube de porcelaine où la température n'est plus assez élevée pour l'incandescence et d'opérer avec un débit rapide qui atténue les effets de la recombinaison. Le courant limite observé ainsi est sensiblement proportionnel à celui de la région d'ionisation.

L'appareil de la figure 1 est employé pour ces mesures. A différentes températures du tube de porcelaine, indiquées par un couple platine-platine rhodié, on note à l'électromètre le courant limite au condensateur C placé immédiatement après le tube de porcelaine et pour le même débit gazeux.

Voici quelques exemples d'observations. Les courants I sont exprimés en unités arbitraires. Il suffit de les multiplier par $\frac{1}{3} 10^{-3}$, pour les obtenir en unités électrostatiques. Les températures en degrés centigrades :

(1) KI. — Concentration = 1^{mol} par litre de solution.

Ions positifs.

t......	825°	810°	800°	760°	750°	720°	705°
I......	200	181	166	95	77	47	36
t......	675	635	600	550	490	415	360
I......	27	20	15	11	6	4,7	3

(2) KBr. — Concentration = 1^{mol} par litre de solution.

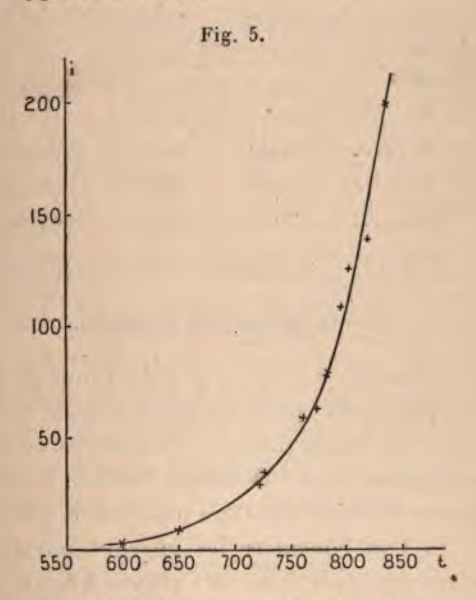
Ions négatifs.

t......	835°	815°	800°	795°	780°	772°	760°
I......	200	137	125	111	76	64	58

t......	725	720	650	600
I......	32	28	10	4

Avec ces données, si l'on construit la courbe de variation de I en fonction de *t*, on a celle qui est représentée (*fig.* 5) et qui se rapporte au KBr.

Fig. 5.



Il est à peu près évident que la température qui correspond au début de l'ionisation dépend de la nature du sel et de la sensibilité de l'électromètre.

Dans mes expériences, le courant I n'est bien net que lorsque le tube commence à rougir.

Ayant construit pour chaque sel et à différentes concentrations la courbe précédente, on peut déduire Q. Les calculs sont faits avec les intervalles

700° 750° 800° 850°.

Voici les résultats :

Sel.	Concentrations.	700°-750°.	750°-800°.	800°-850°.	Q moy.
KI	M......	62210	66225	»	64417
	$\frac{M}{2}$.....	68081	»	»	68081
	$\frac{M}{4}$.....	»	54882	»	54882
K Cl	M......	74234	50492	»	62363
	M......	»	58600	»	58600
	$\frac{M}{4}$.....	»	46973	»	46973
K Br	M......	53151	51370	»	52260
	M......	58526	73780	»	66150
$KAzO^3$	M......	»	71500	66516	69000

La moyenne des nombres de la dernière colonne donne

$$Q = 60\,303 \text{ calories-grammes.}$$

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une molécule-gramme du sel pour séparer les deux charges.

Il y a lieu de remarquer que ce nombre coïncide avec celui obtenu par H.-A. Wilson (*Philos. Trans.*, 1901) pour l'énergie d'ionisation d'une molécule d'air entre 1000° et 1300°. Si l'on considère les charges portées par les ions, comme égales à celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse ordinaire, on peut évaluer la chute de potentiel à laquelle doit être soumis chaque ion pour que la molécule soit brisée. On a

$$E = \frac{60\,303 \times 4^{\text{joules}},17}{96\,600} = 2^{\text{volts}},6.$$

Townsend a montré que la chute de potentiel nécessaire pour qu'un ion négatif puisse ioniser par choc 1^{mol} d'air à la température ordinaire est comprise entre 1^{volt} et 5^{volts}. Le nombre $2^{volt},6$ rentre dans ces limites. Ceci semble établir que l'énergie d'ionisation est *indépendante* de la nature de la molécule ou plutôt de l'état d'agglomération chimique du corps ionisé, et il apparaît ainsi que l'ionisation de 1^{mol} saline à 800° ou 900° doit être due à une *dissociation corpusculaire,* comme on l'a admis dans les flammes.

Résumé. — Conclusions.

Quand on chauffe un sel alcalin à une température élevée, il s'ionise et la densité des charges séparées est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en sel du milieu gazeux qui sert de support. Cette loi observée par Arrhénius dans les flammes est également vraie à des températures moins élevées, d'après les expériences indiquées dans la première Partie.

Les charges éloignées de la région d'ionisation constituent les noyaux d'ions dont la mobilité décroît avec la température et lorsque la concentration du sel croît. La variation des mobilités s'explique par l'attraction des centres chargés sur les poussières salines qui existent dans le milieu gazeux et dont le nombre augmente à mesure que la vapeur saline se condense en raison de l'abaissement de température.

Entre 0° et 170°, les ions ont une masse notable qui les place entre les gros ions dus à l'oxydation du phosphore et ceux produits dans l'air par les rayons Röntgen. A haute température, dans une flamme, leur masse est beaucoup plus faible. L'ion positif a la grosseur de 1^{mol} et l'ion négatif, plus petit encore, est d'abord un corpuscule qui s'alourdit ensuite de poussières salines existant aussi dans la flamme.

D'après les expériences de la deuxième Partie, la recombinaison des ions se fait suivant la loi d'action de masse. Le coefficient de recombinaison varie en sens inverse de la concentration. Ce résultat est justifié par le fait que les ions qui se recombinent sont assez lourds pour que la majeure partie des collisions soient suivies de recombinaison. Il serait intéressant de rechercher comment cette loi est modifiée à la température des flammes.

L'étude de l'énergie d'ionisation, faite dans la troisième Partie, montre que la séparation des charges à partir de 1^{mol} saline est analogue à la dissociation chimique des gaz ordinaires. Il se trouve que la chaleur d'ionisation est indépendante de l'état d'agglomération chimique du sel ou du corps ionisé. Ce fait suggère l'idée que l'ionisation est de nature corpusculaire. 1^{mol} du sel perd un corpuscule négatif qui sert de centre à l'ion négatif, pendant que le reste de la molécule constitue le noyau positif. Comme les sels ammoniacaux et les solutions acides s'ionisent faiblement vis-à-vis des sels alcalins, il semble que le corpuscule part plus facilement du métal alcalin. Mes nouvelles expériences confirment donc l'hypothèse d'un *rayonnement corpusculaire* de l'atome métallique, émise pour la théorie des flammes. Thomson a établi récemment par des expériences directes la réalité de ce rayonnement chez le sodium et l'alliage sodium-potassium.

LE CHLORURE DE NÉODYME;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Les oxydes rares qui ont servi de matières premières pour ces recherches provenaient de la Maison Chenal et Douillet. Tous les chimistes se rappellent la magnifique exposition de sels appartenant au groupe de la cérite, faite en 1900 par cette Société. Les fractionnements, opérés sur de grandes quantités de matière faciles à se procurer aujourd'hui grâce au développement pris par l'éclairage à l'incandescence, avaient été poussés fort loin de manière à obtenir des produits purs. La séparation avait été conduite d'après les procédés d'Auer von Welsbach (1), perfectionnés par Demarçay (2). MM. Chenal et Douillet avaient interrompu leur traitement après le samarium, M. Urbain a repris la suite de ces séparations et poursuit avec succès, sur une assez grande échelle, le fractionnement et l'isolement des autres métaux rares.

Le travail pénible de fractionnement accompli, il est logique d'entreprendre une étude systématique des composés des éléments et de suivre les variations de propriétés quand on passe d'un élément à l'autre. Il n'est pas douteux *a priori* qu'une semblable étude devra conduire à reconnaître certaines différences de propriétés qui pourront être utilisées pour séparer, en une seule opération, un élément de son voisin. Mais on se rend compte, étant données les analogies si étroites présentées par les métaux

---

(1) AUER VON WELSBACH, *Monatshefte*, t. VI, 1882, p. 486.
(2) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1896, t. CXXII, p. 728 et 1900, t. CXXX, p. 1019 et 1185.

rares (sauf le thorium, qui est un métal un peu égaré dans ce groupe si homogène), qu'il ne faudra négliger aucun détail dans l'étude de ces propriétés, si l'on veut arriver à résoudre le problème d'analyse chimique le plus difficile qui se soit jamais posé à l'attention des chimistes.

Sans vouloir faire un historique des travaux analytiques effectués dans le domaine des terres rares et qui trouvera sa place ailleurs, je citerai les recherches de MM. Wyrouboff et Verneuil (1), qui les conduisirent à la préparation du thorium et du cérium à l'état pur, ainsi que les méthodes indiquées plus récemment par M. Metzger (2) et H. Neish (3), pour séparer le thorium d'un mélange de terres rares. Je dois toutefois rappeler que les oxydes de thorium et de cérium sont les seuls oxydes rares susceptibles d'être extraits jusqu'ici par des procédés qui rappellent ceux des séparations analytiques des éléments usuels.

Les premiers Mémoires que je publie sont, en quelque sorte, des travaux d'approche dans lesquels on ne trouvera pas encore abordé le problème de séparation. Je suis actuellement occupé avec des recherches de cette nature dans différentes directions.

Je tiens à exprimer ici, une fois de plus, toute ma reconnaissance à mon maître, M. Berthelot. C'est, en grande partie, grâce à lui, que j'ai pu me procurer les matières premières fort coûteuses nécessaires pour entreprendre ces recherches.

Préparation du chlorure de néodyme (4). — L'oxyde

(1) WYROUBOFF et VERNEUIL, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, 1898, p. 219.

(2) METZGER, *J. Amer. chem. Soc.*, t. XXIV, 1902, p. 901.

(3) NEISH, *J. Amer. chem. Soc.*, t. XXVI, 1904, p. 780.

(4) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 289; t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760; t. CXL, 1905, p. 1181, 1339, 1637; t. CXLI, 1905, p. 53.

de néodyme, résultant de la calcination de l'oxalate, même à haute température, se dissout facilement dans les acides, comme l'a reconnu Auer von Welsbach [1]. On utilise cette propriété pour préparer le chlorure. L'oxyde est ajouté progressivement à une solution chlorhydrique concentrée, la réaction se produit aussitôt avec un dégagement de chaleur notable qui facilite la dissolution. La liqueur prend une teinte rose violet, nettement différente de la couleur des solutions de cobalt; au fur et à mesure que la concentration augmente, la liqueur se fonce et devient en même temps dichroïque, plus violacée par réflexion et plus rouge par transparence. Par refroidissement, la solution, suffisamment concentrée, laisse déposer de gros cristaux bien formés qui peuvent être isolés si l'on surveille la cristallisation. Quand l'équilibre est atteint entre les deux phases liquide et solide, on peut augmenter la quantité de sel déposé en saturant la solution de gaz chlorhydrique.

Chaleur dégagée dans la dissolution de l'oxyde de néodyme dans la solution chlorhydrique. — L'oxyde de néodyme, préparé par calcination de l'oxalate, ne s'obtient pur que si l'on prend certaines précautions. Il importe d'effectuer la précipitation de l'oxalate dans une solution de nitrate de néodyme, le mieux légèrement nitrique; la même précipitation, opérée dans la solution de chlorure, donnerait un oxalate toujours souillé d'oxalochlorure et la calcination de l'oxalate laisserait un résidu d'oxyde souillé d'oxychlorure.

L'oxyde de néodyme, s'il n'a pas été très fortement calciné, peut retenir de petites quantités de gaz carbonique. Il apparaît d'après cela qu'il doit exister des carbonates très basiques assez stables. Pour obtenir un oxyde pur, j'avais soin de le calciner d'abord dans un

---

(1) *Monatsh. Chem.*, t. VI, 1885, p. 477.

courant d'oxygène, puis dans un courant d'hydrogène susceptible de réduire l'anhydride carbonique et de mettre l'oxyde complètement en liberté.

On obtient ainsi un produit bleu clair, d'aspect très homogène, qui se dissout immédiatement s'il a été convenablement divisé, dans une solution d'acide chlorhydrique contenant une demi-molécule au litre.

Avant d'effectuer la dissolution dans le calorimètre, l'oxyde est tamisé puis chauffé à nouveau dans le courant d'hydrogène pour chasser l'eau et le gaz carbonique qui auraient pu se fixer sur l'oxyde pendant la pulvérisation.

Deux expériences ont été effectuées vers 17°, en opérant la dissolution de $1^g,1287$ et $2^g,3565$ dans 500^{cm^3} de la solution chlorhydrique demi-normale. La variation de température du calorimètre devient régulière après 2 minutes, résultat qui met bien en évidence la rapidité de la dissolution.

La chaleur de dissolution, rapportée à la molécule d'oxyde de néodyme Nd^2O^3 ($Nd = 143,5$), a été trouvée égale à $105^{Cal},3$ et $105^{Cal},7$, soit une moyenne de $105^{Cal},5$,

$$Nd^2O^3_{sol.} + 6HCl_{diss.} = 2NdCl^3_{diss.} + 3H^2O_{liq.} + 105^{Cal},5.$$

Si l'on rapporte la chaleur dégagée à une quantité d'oxyde contenant un atome d'oxygène, on obtient la valeur $35^{Cal},1$.

Cherchons les oxydes qui, dans les mêmes conditions, fournissent les valeurs les plus voisines, nous trouvons

$$CaO_{sol.} + 2HCl_{diss.} = CaCl^2_{diss.} + H^2O_{liq.} + 47^{Cal},$$
$$MgO_{sol.} + 2HCl_{diss.} = MgCl^2_{diss.} + H^2O_{liq.} + 32^{Cal},8.$$

Pour les métaux proprement dits, la quantité de chaleur s'abaisse rapidement.

Cette comparaison nous fournit un premier renseignement intéressant. Au point de vue de son action sur

l'acide chlorhydrique, l'oxyde de néodyme est intermédiaire entre la chaux et la magnésie et il se rapproche davantage de cette dernière. L'étude détaillée du chlorure de néodyme va nous montrer, en effet, que, par ses propriétés physiques et chimiques, il se rapproche des chlorures de calcium et de magnésium et vient prendre place, dans une classification des chlorures, entre ces deux composés. On vérifie ainsi une opinion émise déjà par Berzélius et Mosander.

Forme cristalline. — Les gros cristaux de chlorure qui peuvent être obtenus facilement isolés appartiennent au système monoclinique.

Analyse. — Le chlorure de néodyme a déjà été proposé par M. Waldron Shapleigh, chimiste de la Compagnie américaine, *Welsbach Light,* à Gloucester City, qui l'avait exposé, à Chicago, en 1893.

D'après M. Haller (1), il était cristallin et présentait une teinte rose sale. De cette couleur, on peut en conclure qu'il n'était pas tout à fait pur. Son analyse, à ma connaissance, n'a pas été publiée.

Le sel abandonné pendant quelques jours sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, ne s'effleurit pas et ne perd pas sensiblement de son poids. Il a été soumis à l'analyse concurremment avec le même sel simplement essoré sur du papier buvard.

Le chlore a été dosé par la méthode ordinaire sous forme de chlorure d'argent et le métal a été déterminé par sa transformation en sulfate. Ce dernier dosage constitue une méthode d'analyse fort simple et extrêmement précise. Au début de mes travaux sur les métaux rares (1900), j'en ai fait une étude systématique et en ai reconnu toute la précision. J'y reviendrai par la suite. Disons tout de suite qu'on obtient un *poids invariable*

(1) *Revue générale des Sciences pures et appliquées,* 1893, p. 718.

de sulfate quand on élève progressivement la température du mélange sulfurique jusqu'au rouge naissant. L'opération se fait le plus simplement dans un moufle dont on maintient finalement les parois au commencement du rouge :

	Trouvé.		Calculé $NdCl^3 6H^2O$.
Chlore	29,5		29,74
Néodyme	39,7	39,8	40,08

Cette composition correspond à la formule $NdCl^3 6H^2O$ ou à une formule multiple, si l'on adopte, pour la masse atomique du métal, la valeur 143,5. Le chlorure de néodyme a donc la même formule que le chlorure de l'ancien didyme dont il était d'ailleurs le principal constituant; il diffère du chlorure de praséodyme, $PrCl^3 7H^2O$ (1), le deuxième constituant. Le chlorure de didyme, dont la forme cristalline avait été étudiée par Marignac (2), était aussi clinorhombique; le mélange des deux chlorures dans lesquels prédomine le néodyme donne donc des cristaux mixtes de formule et de forme cristalline correspondant au néodyme.

Densité. — Pour déterminer la densité des cristaux, on a utilisé la méthode du flacon et opéré dans le toluène desséché sur le chlorure de calcium.

Une première détermination a été effectuée sur un sel qui avait été maintenu dans un air sec pendant quelques jours, une deuxième sur le sel rapidement essoré; elles ont fourni les valeurs suivantes :

$$d_{4^\circ}^{16^\circ,5} = 2,282,$$
$$d_{4^\circ}^{16^\circ,5} = 2,27.$$

La première valeur présente plus de garantie, eu égard

(1) Von Scheele, *Zeitschrift anorg. Chemie*, t. XVIII, p. 352.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 148.

aux conditions d'essorage des cristaux; j'adopterai la valeur probable

$$d_{4^\circ}^{16^\circ,5} = 2,28.$$

On en déduit que le volume moléculaire est égal à 157.

Si l'on compare les deux chlorures de praséodyme et de néodyme, on obtient le tableau suivant :

	Formule.	Densité.	Volume moléculaire.
Praséodyme......	$PrCl^3 7H^2O$	2,25	165,6
Néodyme.........	$NdCl^3 6H^2O$	2,28	157

Solubilité dans l'eau. — Le chlorure de néodyme est très soluble dans l'eau à la température ordinaire. Dans la solution saturée, où surnagent à 13° les cristaux de chlorure, on a effectué un prélèvement de poids connu et déterminé la quantité de sel dissous après transformation en sulfate. 100g de la solution contiennent 49g,67 de sel supposé anhydre $NdCl^3$, et 71g,12 de sel à $6H^2O$; ou bien encore, 100g d'eau dissolvent 98g,68 de sel anhydre et 246g,2 de sel hexahydraté. Cette solubilité est du même ordre de grandeur que les solubilités des chlorures de magnésium et de calcium.

J'ai déterminé à 15° la densité de la solution précédente, saturée à 13°, en opérant par la méthode du flacon. J'ai trouvé $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 1,74$.

Si l'on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique dans la solution saturée de chlorure, le sel se précipite comme il convient, d'après la théorie des ions, puisqu'on introduit dans la solution de nouveaux ions chlore. Le même fait démontre également que le chlorure de néodyme ne s'unit pas, dans ces conditions, à l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de chlorure; dans ce dernier cas, la solubilité du sel est généralement augmentée.

J'ai étudié l'équilibre en présence des cristaux d'une

Propriétes de la solution de chlorure. — La solution saturée de chlorure, additionnée de cristaux de chlorure d'ammonium, laisse déposer le sel de néodyme; inversement, la solution de sel ammonium saturée précipite du chlorure d'ammonium quand on y dissout quelques cristaux du sel hydraté de néodyme.

Dans ce dernier cas, on redissout le sel précipité par échauffement et il est facile de reconnaître le chlorure d'ammonium dans les cristaux qui se déposent par refroidissement. Ces faits, conformes à la théorie des ions, montrent que les deux chlorures ne s'unissent pas *dans les conditions précédentes*.

Une solution concentrée de chlorure dissout abondamment l'oxalate de néodyme quand on la chauffe; par refroidissement, il se forme un magnifique dépôt cristallin d'oxalochlorure de néodyme, analogue à l'oxalochlorure de lanthane étudié par M. Job [1]. L'oxalate de praséodyme se dissout dans les mêmes conditions, le dépôt cristallin qui se forme est abondant, il est constitué par un oxalochlorure mixte de néodyme et de praséodyme. Cette méthode directe de préparation permet d'obtenir facilement des oxalochlorures et de préparer des oxalochlorures dans lesquels les métaux rares peuvent être associés deux à deux.

Le formiate de néodyme, insoluble dans l'eau, se dissout un peu dans la solution concentrée et chaude de chlorure; par refroidissement, il se dépose quelques fines aiguilles.

Les oxalates cobalteux, nickeleux et ferreux, insolubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans le chlorure de néodyme, chauffé; le premier forme une liqueur bleu indigo qui devient rose à froid, après avoir passé par toutes les teintes intermédiaires; les trois solutions don-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 246.

nent toutes de fines aiguilles par refroidissement, aiguilles qui sont constituées sans doute par l'oxalochlorure.

Stabilité du chlorure hydraté. — Les cristaux de chlorure, maintenus sous une cloche en présence d'acide sulfurique, ne paraissent éprouver aucune modification; leurs facettes restent brillantes.

Après un séjour de trois semaines dans un milieu sec, la perte de poids constatée a été de 0,36 pour 100; cette perte semble correspondre à la dessiccation de la liqueur noire qui enrobe les cristaux et dont il est impossible de les débarrasser complètement à cause de la viscosité de la solution. Les cristaux paraissent donc ne présenter aucune tension de dissociation sensible à la température ordinaire.

Dessiccation à l'air du chlorure hydraté. — Le chlorure hydraté a été maintenu à l'étuve à une température voisine de 115°; dans ces conditions, le sel diminue lentement de poids en même temps qu'il y a départ de gaz chlorhydrique. En suivant, jour par jour, les variations de la masse, on n'a pu reconnaître, dans la vitesse, des variations caractéristiques du passage par certains hydrates définis. Après un mois de séjour à l'étuve, dont la température a été portée vers la fin à 125°, on a obtenu un résidu de poids constant correspondant à une transformation presque complète en oxychlorure. En effet, en reprenant par l'eau la matière solide, une petite quantité seulement est passée en solution, tandis que la plus grande partie reste insoluble sous forme d'oxychlorure soluble immédiatement dans l'acide chlorhydrique.

Ainsi donc, l'eau de cristallisation, en agissant vers 115° sur la molécule de chlorure, l'a décomposée progressivement en oxychlorure sans que l'état final corresponde à une transformation complète; il restait encore une portion de chlorure partiellement déshydraté, mais non décomposé.

Action du gaz chlorhydrique sur le chlorure hydraté. — Les expériences précédentes démontrent l'impossibilité de déshydrater le chlorure de néodyme par la seule action de chaleur. L'analogie avec les deux chlorures de calcium et de magnésium se poursuit toujours. Le chlorure de magnésium, déshydraté dans les conditions précédentes, se transforme complètement en oxychlorure [1], tandis que le chlorure de calcium n'en donne que de petites quantités.

Pour passer au chlorure anhydre, on est ainsi amené à opérer comme dans le cas du chlorure de magnésium. On déshydrate le chlorure de magnésium en le combinant préalablement au chlorure d'ammonium, le sel double perd alors son eau de cristallisation sans départ d'acide chlorhydrique, ou bien encore on peut, comme dans le procédé Schlœsing, effectuer la déshydratation en combinant l'action simultauée de la chaleur et du gaz chlorhydrique. Ces procédés ont été appliqués par Marignac [2], Hermann [3], Duboin [4], à la préparation de certains chlorures de terres rares, mais ils n'ont pas permis d'éviter la formation d'oxychlorure; on obtient ainsi un sel anhydre qui ne se dissout jamais intégralement dans l'eau.

Envisageons, au point de vue théorique, le problème de la déshydratation du chlorure de néodyme dans un courant de gaz chlorhydrique. Pour cela, considérons l'équation suivante

$$\text{(I)} \qquad \mathrm{Nd\,Cl^3}_{\text{sol.}} + \mathrm{H^2O}_{\text{gaz.}} \rightleftharpoons \mathrm{Nd\,O\,Cl}_{\text{sol.}} + 2\,\mathrm{H\,Cl}_{\text{gaz.}} - Q$$

qui peut être réalisée dans les deux sens comme l'expé-

(1) ESCHELMANN, *Moniteur scientifique*, 1889, p. 783.
(2) *Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 148.
(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXXII, p. 385.
(4) *Ann. de l'Éc. norm.*, 3e série, 1888, t. V, p. 416.

rience me l'a montré. Elle contient un terme, l'oxychlorure, dont la formule NdOCl sera légitimée par la suite, mais dont je n'ai pas encore déterminé la chaleur de formation. Pour connaître le signe de la chaleur dégagée dans la réaction précédente, j'examine l'équation

$$(II)\quad 2\,NdCl^3_{sol.} + 3\,H^2O_{gaz.} = Nd^2O^3_{sol.} + 6\,HCl_{gaz.} - 35^{Cal},4 \times 3$$

qui ne contient que des corps dont j'ai mesuré la chaleur de formation, ce qui permet de calculer l'énergie calorifique correspondante, $35^{Cal},4 \times 3$. Il en résulte nécessairement, puisque l'oxychlorure est un terme intermédiaire dans le passage du chlorure anhydre à l'oxyde, que la réaction première est également endothermique, mais correspond à une quantité de chaleur inférieure en valeur absolue à $\frac{35^{Cal},4 \times 3}{2} = 53^{Cal},1$.

Appliquons la loi de déplacement de l'équilibre avec la température à l'équation (I); nous en concluons que, si le système représenté est en équilibre à une certaine température, quand on élèvera la température, la réaction s'effectuera dans le sens de la décomposition du chlorure anhydre.

La loi d'action de masse nous donne également la relation

$$\frac{P_{H^2O}}{P^2_{HCl}} = K = \frac{P_{H^2O}}{P_{HCl}} \times \frac{1}{P_{HCl}},$$

dans laquelle P_{H^2O}, P_{HCl} représentent les pressions de la vapeur d'eau et du gaz chlorhydrique, au moment de l'équilibre et K une quantité qui ne dépend que de la température.

On voit donc que, si l'on maintient le gaz chlorhydrique à une pression constante, celle de l'atmosphère, la pression de la vapeur d'eau doit diminuer pour que l'équilibre persiste, autrement dit, K diminue avec la température. On aura donc d'autant plus de chance d'éviter la

formation d'oxychlorure que la déshydratation aura été effectuée à plus basse température. Dans ces conditions, pour que le chlorure soit décomposé par la vapeur d'eau, il faut que la pression de celle-ci soit beaucoup plus grande qu'à température élevée.

On conçoit ainsi pourquoi les expérimentateurs précédents qui chauffaient fortement le chlorure hydraté dans le gaz chlorhydrique n'ont pu éviter la formation d'oxychlorure. J'ai donc été amené à opérer cette dessiccation à la plus basse température possible.

Le chlorure sur lequel on a opéré se présentait sous forme de gros cristaux groupés qui ont été desséchés dans l'air sec, puis pulvérisés et de nouveau maintenus au-dessus d'acide sulfurique pendant 4 jours. Les expériences précédentes ont établi qu'il n'y avait pas efflorescence dans ces conditions, mais simplement solidification des traces d'eaux mères qui imprègnent toujours les cristaux.

La nacelle qui contient le sel est placée dans un tube horizontal plongeant dans une étuve à huile et parcouru par un courant rapide de gaz chlorhydrique très sec.

Dans une première expérience, on élève progressivement la température du bain et on la maintient constante à 130° tant que le sel diminue de poids.

$0^g,4923$ de sel ont ainsi perdu $0^g,1241$, ce qui correspond à la transformation de $NdCl^3 6H^2O$ en $NdCl^3 H^2O$.

	Trouvée.	Calculée.
Perte en eau.........	25,20	25,14

Dans une deuxième expérience, le bain a été maintenu à 105°; après 2 heures de chauffe, $0^g,5045$ ont perdu $0^g,1270$:

	Trouvée.	Calculée.
Perte en eau.........	25,17	25,14

Le même sel, chauffé maintenant pendant 1 heure 30°, n'a pas varié de poids.

Un troisième essai, effectué à 130° (0g,3121 ont perdu 0786), conduit encore à une perte de 25,18 pour 100.

Si l'on continue la dessiccation, en chauffant davantage, monohydrate commence à perdre de l'eau vers 170°, et, rès 1 heure de traitement à 190°, on obtient un état ble qui correspond au sel anhydre.

La perte d'eau entre 130° et 190° a été trouvée égale g,0159, soit une perte totale de 0g,0945.

	Trouvée.	Calculée : ($NdCl^3 6H^2O$ en $NdCl^3$).
Perte en eau totale...........	30,26	30,16

		Calculée : ($NdCl^3 H^2O$ en $NdCl^3$).
Perte en eau rapportée au poids de sel hexahydraté initial...	5,09	5,03

Nous tirons, des résultats précédents, un certain nombre conclusions :

1° Une dessiccation, prolongée à 105°, produit le me résultat qu'une dessiccation plus rapide à 130°.

2° La dessiccation de $NdCl^3 6H^2O$ dans le gaz chlordrique sec à 105° conduit à la préparation d'un nouvel drate, $NdCl^3 H^2O$, qui reste stable dans ces conditions delà de 130°.

3° En élevant la température progressivement jusqu'à 0°, le monohydrate perd lui-même son eau de cristalation et se transforme alors en sel anhydre tout à fait r, soluble dans l'eau en formant une liqueur claire.

4° Il importe de remarquer la concordance entre les leurs trouvées précédemment et les nombres théoques, concordance d'autant plus frappante que les cris-

taux étudiés ont pris naissance dans une eau mère fort concentrée.

	Trouvée.			Calculée : ($NdCl^3 6H^2O$ en $NdCl^3 H^2O$).
Perte en eau.....	25,20	25,17	25,18	25,14

Cet accord remarquable s'explique par le traitement préliminaire de ces gros cristaux dans un air sec. Il montre aussi que le néodyme qui a servi à mes expériences était très pur, comme je l'ai fait observer précédemment. En envisageant le problème en sens inverse et prenant comme inconnue le nombre proportionnel du métal, on arrive ainsi, par une méthode absolument condamnable *a priori,* à la valeur de 143, au lieu de 143,5.

J'ai vérifié les résultats précédemment énoncés, en soumettant à l'analyse les chlorures monohydraté et anhydre.

Chlorure monohydraté. — Un dosage de chlore a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	39,5	39,74

Pour doser le néodyme, j'ai traité le sel par un excès d'acide sulfurique et j'ai chassé très lentement cet excès en opérant au bain de sable. Après une évaporation prolongée pendant 2 jours, il est resté un résidu fixe constitué par un agrégat de fines aiguilles soyeuses. $0^g,1534$ de sel monohydraté se sont ainsi transformés en donnant un poids constant de $0^g,2473$.

Si l'on porte la nouvelle substance dans un moufle dont on élève peu à peu la température jusqu'au rouge naissant, les aiguilles s'effleurissent; on obtient, à ce moment, le sulfate normal, soit $0^g,1634$.

Enfin le sulfate lui-même se décompose quand on le porte à la plus haute température du moufle dont je

disposais, soit environ 1000°; il reste un résidu, pesant 0g,1173, qui n'a pas l'aspect de l'oxyde de néodyme et est constitué comme nous allons le voir par un sel basique.

Du poids de sulfate neutre, on déduit la teneur du sel en néodyme :

	Trouvé.	Calculé : $NdCl^3H^2O$.
Néodyme	53,16	53,54

La teneur du néodyme dans le corps cristallisé en fines aiguilles correspond à un sulfate acide $Nd^2O^3 3SO^3 3SO^4H^2$ ou $(SO^4)^3NdH^3$:

	Trouvé.	Calculé : $(SO^4)^3NdH^3$.
Néodyme............	32,98	33,02

La formule du sel basique, $Nd^2O^3SO^3$, concorde avec sa teneur en néodyme :

	Trouvé.	Calculé : $SO^4(Nd^2O^2)$.
Néodyme............	69,52	69,15

On voit que c'est en étudiant les conditions de stabilité du sulfate dans un but analytique que j'ai été ainsi amené à reconnaître l'existence de ces sels acide et basique. J'y reviendrai longuement par la suite. Toutefois, je tiens à faire remarquer dès maintenant qu'au calcium et au magnésium correspondent des sulfates acides de formule identique. Il existe sans doute également des sels basiques, mais ils n'ont pas été signalés jusqu'ici.

Sel anhydre. — Je me suis contenté d'effectuer un dosage de chlore.

	Trouvé.	Calculé : $NdCl^3$.
Chlore	42,35	42,60

PRÉPARATION DU SEL ANHYDRE.

Première méthode. — L'action du gaz chlorhydrique, dans les conditions précédemment indiquées, peut être utilisée pour préparer commodément le sel anhydre. On obtient facilement un courant de gaz chlorhydrique assez régulier en laissant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans un grand ballon contenant la solution commerciale; cette solution peut être légèrement chauffée par un bec formant veilleuse. En combinant la vitesse d'écoulement de l'acide et le réglage du feu, on peut obtenir un courant fort régulier quand la solution a déjà servi pendant quelque temps. Le gaz barbote dans l'acide sulfurique et se dessèche dans deux longues colonnes remplies d'anhydride phosphorique. Le sel à dessécher remplit le tube de verre qui traverse complètement le bain d'huile dont la température est donnée à chaque instant par un thermomètre, puis le gaz chlorhydrique est dégagé à l'extérieur ou mieux absorbé finalement par des laveurs à eau qui régénèrent la solution.

On commence par chasser tout l'air de l'appareil, puis on porte lentement la température du bain vers 120°-130°, on attend que la dessiccation soit complète, c'est-à-dire qu'il n'y ait plus condensation d'eau à la sortie du tube avant d'élever la température vers 180°-190°. Pour terminer, on laisse refroidir le sel anhydre dans le courant gazeux et l'on renverse le tube rapidement dans un flacon bien sec, pour éviter toute absorption d'humidité par le sel anhydre hygroscopique.

L'opération est assez rapide, elle marche d'ailleurs d'elle-même lorsque tous les appareils sont bien réglés.

J'ai pu préparer ainsi, en plusieurs opérations, plus de 1^{kg} de chlorure de néodyme anhydre. ....

Deuxième méthode. — M. Bourion et moi [1] avons indiqué une méthode nouvelle presque universelle pour transformer un oxyde ou, d'une façon plus générale, un sel oxygéné à acide volatil en chlorure anhydre. La méthode consiste à chauffer la matière première dans un double courant de chlore et de chlorure de soufre. Nous en avons fait l'application à l'oxyde de néodyme. Ce procédé convient très bien aussi pour la préparation du sel, à condition qu'on évite la fusion de la matière; dans le cas contraire, le chlorure fondu enrobe l'oxyde non transformé et l'achèvement de la réaction devient pratiquement impossible. On a trouvé pour le dosage du chlore :

Trouvé.	Calculé.
42,71	42,60

L'oxyde peut être remplacé par le sulfate, mais cette substitution ne présente aucun avantage, car la préparation est un peu plus lente. Toutefois, si l'on n'avait à sa disposition que le sulfate comme matière première, on économiserait du temps en opérant directement avec lui plutôt que d'en séparer préalablement l'oxyde.

Troisième méthode. — Les propriétés chlorurantes du mélange chlorhydrique et chlorure de soufre peuvent être appliquées pour hâter la dessiccation de l'hydrate dans le courant de gaz chlorhydrique et obtenir rapidement le sel anhydre pur. En conséquence on fait agir simultanément sur le sel hydraté le chlore, le gaz chlorhydrique et les vapeurs de soufre, la préparation devient alors très rapide.

Au lieu d'opérer sur le sel hydraté $NdCl^3 6H^2O$, il vaut mieux évaporer rapidement la solution aqueuse de chlorhydrate et opérer directement sur la matière solide

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. V, p. 127.

obtenue par un chauffage au bain de sable vers 130°-140°. On obtient alors un mélange d'oxychlorure et sans doute de monohydrate qui peut être chauffé rapidement sans passer par la fusion et donne rapidement un sel anhydre pur.

Cette méthode, comme les précédentes, a l'avantage de s'appliquer aussi commodément à de petites qu'à de grandes quantités.

Le sel ainsi préparé et porté à sa température de fusion avant le refroidissement a donné les valeurs suivantes à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	42,4	42,6
Néodyme	57,3	57,4

Quatrième méthode. — De l'équation d'équilibre

$$NdOCl + 2HCl \rightleftharpoons NdCl^3 + H^2O,$$

à laquelle correspond la relation d'équilibre

$$\frac{P_{H^2O}}{P^2_{HCl}} = K,$$

dans laquelle K diminue avec la température, il résulte que la transformation de l'oxyde ou de l'oxychlorure en chlorure est théoriquement possible, quelque petite que soit la valeur de K, le gaz chlorhydrique transformant à chaque instant une portion d'oxychlorure telle que la pression de la vapeur d'eau mise en liberté soit inférieure à celle qui correspond à la valeur fournie par l'équation.

J'ai donc étudié l'action du gaz chlorhydrique seul sur l'oxyde de néodyme. Avant le rouge sombre, la réaction se produit et se traduit par une incandescence qui com-

mence à une extrémité de la nacelle et progresse rapidement à l'autre extrémité si le courant a une vitesse suffisante.

En même temps la matière augmente de volume tandis que l'eau se condense. L'absorption du gaz continue ensuite plus lentement; on peut augmenter la vitesse d'absorption en chauffant plus fortement; mais alors, au bout d'un certain temps, la matière s'affaisse, diminue de volume et finit par s'agglomérer en un magma qui n'est plus accessible aux gaz que par sa surface.

Après deux heures de chauffe, l'oxyde a donné une augmentation de poids de 33,7 pour 100.

		Calculé :	
	Trouvé.	(Nd^2O^3 en $NdCl^3$).	(Nd^2O^3 en $NdOCl$).
Augmentation de poids....	33,7	49,25	16,4

Ce nombre correspond à une transformation par moitié en chlorure et oxychlorure.

Dans une deuxième expérience, j'ai chauffé autant que possible en évitant la fusion et prolongeant longtemps la réaction; j'ai pu obtenir une substance ne renfermant plus qu'une petite quantité d'oxychlorure.

	Trouvé.	Calculé : $NdCl^3$.
Chlore	41,41	42,60

On en déduit que le produit final contenait encore une molécule d'oxychlorure pour 15 molécules de chlorure anhydre.

Un troisième essai effectué pendant 8 heures à une température qui n'a pas dépassé 450° a permis d'obtenir

une chloruration presque complète. $0^g,1583$ d'oxyde ont donné un produit transformé pesant $0^g,2345$.

	Trouvé.	Calculé.
Rapport $\frac{2NdCl^3}{Nd^2O^3}$	148,1	149,2

La chloruration ici est presque terminée, mais le résultat n'a pu être obtenu que grâce à la durée de l'action et au faible poids d'oxyde. La matière reprise par l'eau laisse un faible résidu insoluble.

L'action du gaz chlorhydrique a été essayée également à la température constante de 240°; il y a bien combinaison avec élimination d'eau, mais l'augmentation de poids après 27 heures était seulement de 34,46 pour 100 au lieu de 49,25.

En conséquence, la méthode ne peut être considérée comme pratiquement utilisable pour obtenir un chlorure anhydre pur. La chloruration se fait en deux phases distinctes : la première, à laquelle correspond l'incandescence, est immédiate et donne naissance à l'oxychlorure, puis celui-ci se transforme alors lentement en chlorure. J'ai cherché, en laissant refroidir rapidement le produit dans le gaz chlorhydrique aussitôt après l'incandescence, à isoler l'oxychlorure pur, mais il se forme toujours en même temps et pendant le refroidissement un peu de chlorure, de sorte que la quantité de chlore a toujours été trouvée trop grande en même temps qu'une partie du produit obtenu passait en solution dans l'eau.

Propriétés. — Le chlorure anhydre obtenu par déshydratation du sel à 6 molécules d'eau se présente sous la forme d'une poudre rose, dont la teinte est plus faible que celle de l'hydrate, comme cela se produit toujours. Ce chlorure se dissout dans l'eau instantanément et avec un grand dégagement de chaleur, conditions qui entraî-

nent une surchauffe locale avec production du bruit d'un fer rouge.

Le sel est très déliquescent, son état de division facilite l'absorption de l'humidité, aussi est-il nécessaire de prendre certaines précautions dans son maniement. Abandonnée à l'air, la poudre devient rapidement un liquide visqueux.

Le chlorure de néodyme fortement chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique peut être fondu si l'on opère avec un verre peu fusible comme celui d'Iéna; par refroidissement la masse liquide se solidifie en formant des aiguilles enchevêtrées présentant des facettes bien nettes, qui permettraient d'effectuer des mesures d'angle si le produit n'était pas aussi déliquescent. Ces aiguilles roses, avec une pointe de violet, sont transparentes. Quand leur température s'élève, la teinte se fonce de plus en plus et, au point de fusion, le chlorure est d'un vert foncé tirant sur le noir.

Fusion. — La sensibilité du chlorure à l'action de l'humidité à froid comme à chaud, ainsi qu'à l'action de l'oxygène, comme on le verra par la suite, oblige à déterminer le point de fusion pendant qu'on chauffe le sel dans un courant de gaz inerte bien desséché. Le chlorure est placé dans un petit creuset en porcelaine disposé au centre d'un tube en verre d'Iéna parcouru par un courant de gaz chlorhydrique bien sec. Ce creuset est maintenu par un petit équipage en platine qui le suit au moment de l'introduction. Une pince thermoélectrique platine platine-iridié plonge dans le creuset et se trouve d'autre part en relation avec un millivoltmètre sensible tandis que la seconde soudure est maintenue à température constante. On détermine la température à la fusion et à la solidification. Quand la température s'abaisse lentement le liquide reste quelque temps surfondu, puisque, lorsque la

surfusion cesse, la température remonte au point de fusion. L'aiguille du voltmètre reçoit à ce moment une impulsion très nette, puis elle se fixe en un point qui correspond au plus à la température de fusion.

La température du chlorure fondu s'abaissant lentement, l'aiguille reçoit une impulsion quand elle marque 79, elle remonte alors à 80 et s'y maintient quelque temps. La même expérience répétée deux fois donne les mêmes nombres. Si l'on élève maintenant progressivement la température, l'aiguille marque 80 quand le chlorure commence à fondre et $80\frac{1}{3}$ quand il est fondu.

Au lieu de laisser refroidir le sel tout à fait liquide, on peut le fondre en grande partie et ne laisser que quelques parties solidifiées sur les bords du creuset, puis l'abandonner au refroidissement; on évite ainsi en grande partie la surfusion; l'aiguille qui marquait 80 au moment de la solidification est remontée à $80\frac{1}{3}$. On doit donc admettre $80\frac{1}{3}$ pour le point cherché, qui correspond d'après la graduation à 785°.

Densité. — Pour déterminer la densité du chlorure fondu, j'ai dû opérer dans un liquide sans action sur lui, comme le toluène. Après quelques essais, j'ai renoncé à son emploi, car ce liquide, avec les flacons les mieux rodés, s'échappe toujours du flacon et il est impossible d'obtenir son équilibre sur la balance. J'ai remplacé le toluène par le nitrobenzène, liquide un peu visqueux, moins volatil que le précédent et qui ne suinte plus à travers les rodages, il m'a donné toute satisfaction.

La moyenne de deux déterminations effectuées à 78° a donné la valeur $d_4^{18} = 4,195$ rapportée à l'eau à 4°.

Dissolvants. — Le chlorure anhydre se dissout abondamment dans l'alcool absolu en donnant un composé d'addition dont l'existence est immédiatement rendue probable par la grande quantité de chaleur dégagée. Il

est insoluble dans l'éther qui le précipite en partie de sa solution alcoolique sous forme d'un liquide visqueux se transformant lentement en cristaux bien nets et bien formés. Le chloroforme ne dissout pas davantage le chlorure anhydre; les chlorures d'arsenic, de phosphore, de soufre, d'étain, ont donné également des résultats négatifs.

J'ai fait des essais variés pour trouver un dissolvant du chlorure anhydre ne contenant pas d'oxygène dans sa molécule. J'attache, en effet, beaucoup d'importance à ce problème. Si l'on trouvait un semblable dissolvant dans lequel le sel soit un peu ionisé il serait facile d'isoler le métal par une simple électrolyse comme Kahlenberg (1) l'a fait d'une façon si élégante, en préparant le lithium par électrolyse de la solution de son chlorure dans la pyridine. La préparation sous cette forme constitue une expérience de cours des plus commodes à réaliser. Je n'ai pas réussi, du moins jusqu'ici, dans le cas du néodyme, à trouver le dissolvant désiré.

On sait que les chlorures anhydres se combinent facilement au gaz ammoniac et d'une façon générale aux ammoniaques composées. Or, quand des composés s'unissent facilement entre eux, il arrive souvent qu'ils peuvent se dissoudre réciproquement. Guidé par cette idée, j'ai été conduit à mettre en présence le chlorure anhydre et les amines. J'ai reconnu que la quinoléine, la toluidine, la métaxylidine, la diméthylaniline, la diphénylamine, l'isobutylamine, le pyrrol, la pipéridine, la nicotine, ne dissolvaient pas d'une façon sensible le chlorure aussi bien à chaud qu'à froid.

L'aniline, la phénylhydrazine, la métaxylidine paraissent en dissoudre de petites quantités.

(1) *J. Phys. Ch.*, t. III, p. 60.

Dans beaucoup de cas, le sel mis au contact de l'amine éprouve un changement d'aspect qui paraît correspondre à la formation de composés d'addition.

J'ai fait avec la pyridine un essai de dissolution plus soigné. Le chlorure et la pyridine bien pure et sèche sont introduits dans un flacon bouché et abandonnés dans un milieu sec, on agite chaque jour la solution qui devient rose ; après quelques semaines, on a prélevé un poids connu de la solution, puis on l'a mis à évaporer sous une cloche en présence d'acide sulfurique. Il s'est déposé un corps cristallisé qui a été pesé après avoir arrêté l'évaporation autant que possible après le départ complet de la pyridine et avant l'effleurissement du résidu. Enfin ce résidu a été transformé en sulfate de néodyme.

J'ai trouvé ainsi, pour la teneur en néodyme, la valeur suivante :

	Trouvé.	Calculé ($NdCl^3.3C^5H^5Az$).
Néodyme.......	28,05	29,4

En tenant compte des difficultés de l'isolement du produit pur, on peut considérer comme probable l'existence de la combinaison $NdCl^3.3C^5H^5Az$.

La formule de ce corps est à rapprocher de la combinaison $NdCl^3.3C^5H^5Az, HCl, nC^2H^6O$ obtenue par Meyer et Koss (¹), en précipitant par la pyridine la solution de l'oxyde dans la solution chlorhydrique alcoolique.

La solubilité de la pyridine a été trouvée à la température ordinaire (vers 15°) égale à 1g,8 de sel dans 100g de pyridine. On voit ici que la solubilité est très faible et sans doute insuffisante pour le but proposé. J'ai l'intention cependant de faire quelques essais dans la voie indiquée.

La solution rose de néodyme dans la pyridine portée à

(¹) *Berichte*, t. XXXV, 1902, p. 2622.

l'ébullition donne immédiatement un précipité rose qui ne se dissout pas par le refroidissement.

Les mêmes traitements répétés avec la quinoléine ont indiqué une insolubilité à peu près complète aussi bien à chaud qu'à froid. De plus, le sel abandonné à chaud longtemps au contact de la quinoléine n'a pas fixé cette base d'une façon sensible.

Chaleur de dissolution dans l'eau. — Le chlorure se dissout instantanément dans l'eau en donnant une liqueur absolument limpide.

Deux expériences de dissolution effectuées dans le calorimètre avec des poids respectifs de $1^g,60$ et $3^g,275$ pour 300 d'eau, ont donné vers 16° une quantité de chaleur moyenne de $35^{Cal},4$ par molécule de sel.

(I) $NdCl^3$ sol. + Aq = $NdCl^3$ diss...... $+35^{Cal},40$

En comparant la chaleur de dissolution du chlorure de néodyme à celles des chlorures de calcium et de magnésium sous des quantités équivalentes, on obtient le Tableau suivant dans lequel le néodyme conserve toujours une place intermédiaire.

	Cal
$CaCl^2$......................	+17,48
$\frac{2}{3}NdCl^3$....................	+23,6
$MgCl^2$......................	+35,48

La valeur précédente, combinée avec la chaleur de dissolution du sel hydraté $+7^{Cal},6$, permet d'en conclure la chaleur d'hydratation de $NdCl^3\,6H^2O$

$NdCl^3$ sol. + $6H^2O$ liq. = $NdCl^3\,6H^2O$ sol. $+27^{Cal},8$

ou encore

(II) $NdCl^3$ sol. + $6H^2O$ sol. = $NdCl^3\,6H^2O$ sol. $+19^{Cal},4$

Dans les mêmes conditions, les $6H^2O$ en se fixant sur

les chlorures de calcium et de magnésium dégagent $+ 73^{Cal},3$ et $23^{Cal},9$.

Chaleur de formation du chlorure de néodyme anhydre. — J'ai trouvé précédemment la relation thermique suivante :

$$Nd^2O^3 \text{ sol.} + 6HCl \text{ diss.} = 2NdCl^3 \text{ diss.} + 3H^2O \text{ liq.} + 105^{Cal},5$$

En la joignant aux deux équations précédentes (I) et (II) et tenant compte de la chaleur d'oxydation du néodyme 435^{Cal}, mesurée par MM. Muthmann et Weiss [1], on peut en déduire facilement la chaleur de formation du chlorure à partir de ses éléments :

$$Nd \text{ sol.} + Cl^3 \text{ gaz} = NdCl^3 \text{ sol} \ldots\ldots \quad + 239^{Cal},4$$
$$Nd \text{ sol.} + Cl^3 \text{ gaz} + 6H^2O \text{ sol.} = NdCl^3 6H^2O \text{ sol.} \quad + 268^{Cal},8$$

Le calcium, le néodyme, le magnésium, en se combinant à deux atomes de chlore, dégagent respectivement :

Calcium	$190^{Cal},3$
Néodyme	$166^{Cal},3$
Magnésium	$151^{Cal},2$

Solubilité dans l'alcool. — J'ai dit que le chlorure était très soluble dans l'alcool, j'ai déterminé sa solubilité à la température de 20°.

La solution alcoolique évaporée sous une cloche sulfurique laisse déposer des cristaux constitués par un feutrage de fines aiguilles roses. J'ai fait à 20° deux prélèvements de la liqueur surnageante avec des poids de $2^g,2086$ et $2^g,1589$. Les deux produits sont mis à évaporer dans l'air sec à côté d'acide sulfurique, puis on les pèse quand les aiguilles paraissent isolées et sans alcool en excès; on suit encore la dessiccation jusqu'au moment

(1) *Annal. Liebig*, t. CCCXXXI, 1904, p. 44.

où les aiguilles commencent à s'effleurir d'une façon manifeste ; voici les pesées successives :

2^{g},2086	2^{g},1589
α 1,0703	α′ 1,0339
β 1,0537	β′ 1,0178 effleuri
γ 1,0467 effleuri	

finalement tout se transforme en sulfate ; les poids obtenus sont alors :

0^{g},7823	0^{g},7631

On en déduit que 100^{g} de la dissolution contiennent 30^{g},80 et 30^{g}74 de sel anhydre, soit une moyenne de 30^{g},77. Autrement dit, 100^{g} d'alcool absolu dissolvent à 20° 44^{g},50 de chlorure de néodyme anhydre.

La considération des pesées intermédiaires conduit à la formule de la combinaison alcoolique. En représentant la formule par $NdCl^3XC^2H^6O$, α, β et γ donnent à x les valeurs 3,10, 3,0 et 2,95, α′ et β′ fournissent 3,07 et 2,94. Les valeurs de x qui correspondent aux cristaux ayant subi un commencement de dissociation sont alors un peu inférieures à 3, qui est nécessairement la valeur théorique.

Le chlorure de néodyme et l'alcool absolu forment donc le composé $NdCl^3 3C^2H^6O$ [1].

La formule a été vérifiée en faisant le dosage du néodyme dans un produit provenant d'une préparation faite sur une quantité notable de matière :

	Trouvé.	Calculé : $NdCl^3 3C^2H^6O$.
Néodyme......	36,5	36,98

(1) MEYER et KOSS (*Berichte*, t. XXXV, p. 2622) ont préparé un semblable alcoolate de didyme $DiCl^3 3C^2H^6O$.

Le chlorure de néodyme alcoolique préparé en juillet 1901 a été abandonné dans un exsiccateur jusqu'en octobre 1902. La perte de l'alcool sur deux échantillons distincts A et B a été déterminée par des analyses effectuées en novembre 1901, janvier, mai et octobre 1902. Ces analyses établissent nettement la dissociation du composé trialcoolique en un composé monoalcoolique plus stable, mais dissociable cependant lui-même, mais avec une lenteur telle qu'en six mois, par exemple, la teneur en néodyme a augmenté seulement de 0,1 pour 100.

Je cite quelques analyses :

	Après 3 mois.		Calculé :
	A.	B.	$NdCl^3C^2H^6O$
Néodyme......	48,7	47,2	48,30

Trouvé après 6 mois.		
A.	B.	Calculé.
48,8	48,10	48,50

Ces valeurs ne sont pas modifiées sensiblement, même après un abandon dans un milieu sec, prolongé encore pendant dix mois.

L'alcool forme donc les deux produits $NdCl^3 3C^2H^6O$ et $NdCl^3C^2H^6O$.

Propriétés de $NdCl^3 3C^2H^6O$. — Le sel se présente sous la forme de fines aiguilles extrêmement déliquescentes qui disparaissent bien vite quand on les met à l'air. Examinées au microscope polarisant, on a reconnu qu'elles agissent sur la lumière polarisée ; elles paraissent s'éteindre parallèlement à la direction des aiguilles, ce qui porterait à croire qu'elles sont orthorhombiques. Toutes ces aiguilles sont de belle apparence au microscope ; elles sont fines, transparentes, rosées.

La solution alcoolique brûle sans donner naissance à

aucune coloration particulière, on a opéré comparativement avec l'alcool pur et la solution. De même, un fil de platine imprégné de chlorure et porté dans un bec Bunsen ne produit aucune coloration.

Chaleur de dissolution dans l'alcool absolu. — La chaleur de dissolution dans l'alcool absolu a été déterminée en opérant dans une fiole en verre mince placée au sein du calorimètre. Le sel a été préalablement désagrégé en opérant rapidement dans une atmosphère de gaz carbonique bien sec. Deux déterminations ont donné la valeur moyenne de $+21^{Cal},54$:

$$NdCl^3 \text{ sol.} + \text{alcool} = NdCl^3 \text{ diss.} \ldots\ldots + 21^{Cal},54$$

La chaleur dégagée est notablement plus faible que celle qui correspond à la dissolution dans l'eau.

Poids moléculaire du sel. — J'ai utilisé la solubilité dans l'alcool pour déterminer la grandeur du poids moléculaire du chlorure par la méthode ébullioscopique de Raoult. Cette méthode, moins sensible que la méthode cryoscopique, permet d'opérer avec des solutions plus concentrées, ce qui compense, dans une certaine mesure, la moindre sensibilité. De plus, le sel n'étant pas sensiblement ionisé dans l'alcool, la méthode doit donner en général le poids moléculaire exact. J'ai effectué trois déterminations avec un thermomètre préalablement maintenu à 78° et par une journée sans variation de pression sensible ; elles m'ont donné les résultats suivants :

	E.	P.	M.
	o	g	
I.	0.127	2,74	248
II.	0,154	3,12	233
III.	0,557	11,11	230

où E, P, M représentent respectivement l'élévation du point d'ébullition, la quantité de sel dissous dans 100^g

d'alcool absolu et le poids moléculaire calculé d'après la formule classique

$$K = M\frac{P}{E}.$$

J'ai adopté pour K la valeur 11,5 déterminée par Beckmann quand le liquide ébullioscopique est l'alcool.

Si l'on tient compte seulement de la première et de la dernière expérience qui présentent le plus d'écart et qu'on calcule le poids moléculaire d'après l'élévation du point d'ébullition à l'origine, on est conduit à la valeur 253.

Or, si le chlorure contient trois atomes de chlore dans sa molécule, le poids moléculaire théorique est égal à 250 [$Nd_{III} = 143{,}5$]; s'il ne contient que deux atomes de chlore, le poids moléculaire devient les $\frac{2}{3}$ de $250 = 166{,}6$. Les valeurs précédentes ne laissent aucun doute sur le choix à faire. La molécule de chlorure de néodyme contient donc 3 Cl et la quantité de métal qui leur est unie, 143,5, représente le poids atomique du néodyme ou l'un de ses multiples.

Pour achever d'établir la formule du chlorure, j'ai utilisé la méthode cryoscopique en prenant l'eau comme dissolvant; le sel étant ionisé, il sera possible, d'après les lois de Raoult, de dégager la formule du corps de l'abaissement moléculaire et par suite d'en déduire le poids atomique.

J'ai effectué trois déterminations en dissolvant des poids connus du chlorure hydraté $NdCl^3 6H^2O$ dans 100 d'eau. En voici les résultats :

	Eau.	Sel.	Abaissement mesuré.	Sel par 100 d'eau.	Abaissement moléculaire.
I.......	93,4	3,20	0°,565	3,426	59,2
II.......	90,3	2,68	0,50	2,967	60,3
III.......	90,7	1,145	0,23	1,262	65,5

En combinant I et II pour calculer l'abaissement limite, on obtient 67, avec I et III on a 69, soit en moyenne 68. Or, Raoult a trouvé pour les abaissements moléculaires limites des sels fournis par un radical métallique trivalent et trois radicaux acides monovalents les valeurs indiquées dans le Tableau suivant (¹) :

$AlCl^3$	64,5
$CrCl^3$........................	65
$(AzO^3)^3Al$....................	65,4
$NdCl^3$	68

Dans la molécule du chlorure de néodyme se trouve donc un radical métallique monovalent ; autrement dit $Nd = 143,5$ représente le poids atomique.

On voit d'ailleurs que les formules Nd^2Cl^3, Nd^3Cl^3 conduiraient à des *abaissements moléculaires tout à fait différents*. En effet, d'après Raoult, dans les conditions de concentration où j'ai opéré, un radical acide monovalent (Cl, AzO^3, etc.) produit un abaissement de 20, les radicaux métalliques monovalent, divalent, trivalent donnent respectivement des abaissements de 15, 8, 5 à 6.

On en déduit *a priori* les abaissements moléculaires théoriques :

$NdCl^3$........	$20 \times 3 + 6$	$= 66$
Nd^2Cl^3........	$20 \times 3 + 2 \times 8$	$= 76$
Nd^3Cl^3........	$20 \times 3 + 3 \times 15$	$= 95$

Les expériences s'accordent uniquement avec la formule $NdCl^3$.

La deuxième formule en désaccord avec la théorie des changes de valences dans les formules de constitution peut être éliminée *a priori*. Le néodyme est donc un élément trivalent.

(¹) *Annales de Chim. et Phys.*, 6ᵉ série, t. IV, p. 411.

Ainsi en combinant les études ébullioscopique et cryoscopique dans deux dissolvants, l'un ionisant et l'autre non ou faiblement ionisant, j'ai déterminé le poids moléculaire du sel, fixé le choix du nombre proportionnel représentant l'atome et par réciprocité déterminé en même temps la valence.

Les faits précédents s'accordent avec les résultats obtenus précédemment par M. Muthmann [1], avec le chlorure de cérium ; par M. Braüner [2], avec le chlorure praséodyme.

Ils se trouvent d'ailleurs confirmés par l'isomorphisme des sels de bismuth et des sels de métaux rares, isomorphisme mis en évidence par M. Göste Bödemann [3], et que MM. Urbain et Lacombe [4] ont eu l'heureuse idée d'utiliser dans leurs fractionnements.

Afin de préciser la marche de la dissociation du sel dans les solutions aqueuses, j'ai effectué de nombreuses déterminations cryoscopiques sur des solutions étendues ; toutefois, comme l'appareil dont je me servais ne comportait pas une précision suffisante pour les liqueurs très étendues, je me propose de reprendre ces recherches dans des conditions meilleures avant de les communiquer et d'en discuter les résultats.

J'ai soumis le chlorure de néodyme anhydre à un certain nombre de réactifs pour en fixer les propriétés chimiques.

Action de l'hydrogène. — Le chlorure anhydre chauffé dans l'hydrogène rigoureusement sec n'éprouve aucune modification quand la température s'élève jusqu'à 1000°. Sa chaleur de formation égale à $249^{Cal},4$ donne un déga-

---

(1) MUTHMANN, *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 1829.
(2) BRAÜNER, *Proc. chem. Soc.*, t. XVII, p. 65.
(3) GÖSTE BÖDMANN, *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 1237.
(4) URBAIN et LACOMBE, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 84.

gement de chaleur moyenne de $83^{Cal},1$ par fixation de chaque atome de chlore. Cette quantité dépasse notablement la chaleur de fixation d'un atome de chlore éliminable par l'hydrogène dans les conditions précédentes de température.

Action de l'oxygène. — Les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure de néodyme indiquent que cet élément a pour l'oxygène et le chlore des affinités du même ordre, je veux dire par là que ces composés occupent la même place dans le tableau des oxydes et chlorures rangés par ordre des chaleurs de formation croissantes; il en résulte que l'oxygène doit déplacer le chlore du chlorure, de même que le chlore déplace l'oxygène de l'oxyde. C'est ce que j'ai constaté, en effet.

Le chlorure de néodyme est d'abord chauffé jusqu'à sa température de fusion ; à ce moment un aspirateur introduit dans le tube qui contient la nacelle un courant d'air desséché à travers une colonne de P^2O^5, l'oxygène réagit lentement sur le chlorure en dégageant du chlore reconnaissable, soit à son odeur, soit à son action sur l'iodure de potassium. Il est facile de suivre la transformation dans la nacelle; le chlorure fondu est brun, presque noir, tandis que les parties transformées sont claires. Ces parties claires s'accumulent à l'extrémité de la nacelle atteinte par le courant d'air par suite d'une aspiration progressive du chlorure fondu, en formant un énorme champignon, tandis que la nacelle ne renferme plus qu'une couche assez mince de corps bien cristallisé.

Le bourrelet de l'extrémité est constitué par un agrégat de fines aiguilles roses, formant un ensemble très dur qu'on ne peut détacher de la nacelle en platine que grâce à sa facile déformation ; les parties restées dans la nacelle sont mieux cristallisées, en magnifiques paillettes roses. $2^g,3836$ de sel anhydre ont éprouvé une perte de poids de

$0^g,5253$ après une chauffe prolongée pendant 6 heures à une température inférieure à 1000°.

	Trouvée.	Calculée pour NdOCl.
Perte..........	22,03	22,00

Ainsi la réaction de l'oxygène au-dessous de 1000° s'arrête quand le chlorure est transformé en oxychlorure.

$$NdCl^3 \text{ liq.} + O = NdClO \text{ sol.} + Cl^2 \text{ gaz.}$$

En effet, l'expérience reprise pendant 2 heures n'a pas conduit à une nouvelle variation de poids.

Action de la vapeur d'eau. — La vapeur d'eau se comporte comme l'oxygène.

J'ai entraîné lentement la vapeur d'eau sur le chlorure fondu, en faisant barboter de l'hydrogène pur dans un laveur rempli d'eau tiède, la réaction se produit encore lentement et exige environ 4 heures pour un poids de sel égal à $3^g,013$. Elle présente les mêmes particularités que précédemment. On reconnaît la fin de l'expérience lorsqu'il n'y a plus départ de gaz chlorhydrique ou bien encore quand tout le contenu de la nacelle est devenu clair. On a trouvé :

	Trouvée.	Calculée.
Perte..........	21,73	22,00

Le même traitement poursuivi pendant 2 heures n'a pas modifié le poids de l'oxychlorure.

L'action de l'oxygène ou de la vapeur d'eau sur le chlorure fondu constitue une bonne méthode de préparation de l'oxychlorure cristallisé. Examinés au microscope, les cristaux les mieux formés ressemblent beaucoup à la fluorine, ils n'ont pas d'action sensible sur la lumière polarisée et sont probablement cubiques.

Chlore. — Le chlore à froid n'est pas absorbé par le chlorure anhydre. Il en est de même du chlore sous pression. J'ai abandonné pendant trois ans un poids connu de sel anhydre dans un tube scellé contenant du chlore liquide en excès. Ce dernier n'a aucune action, ni chimique ni physique, l'aspect du sel ne se modifie point, et, malgré les variations de température extérieure auxquelles le tube était soumis, il ne s'est formé aucun cristal. En laissant dégager le chlore, on a retrouvé le chlorure avec son poids et son aspect initial. Le chlorure est donc insoluble dans le chlore liquide à une température voisine de la température ordinaire.

Gaz iodhydrique. — L'action du gaz iodhydrique sur le chlorure donne, comme on le sait, une méthode générale pour préparer les iodures à partir des chlorures; la réaction est d'ailleurs réversible. En tenant compte des chaleurs de formation du chlorure et de l'iodure déterminées toutes deux par moi, on obtient l'équation thermique suivante :

$$NdCl^3 \text{ sol} + 3HI \text{ gaz.} = NdI^3 \text{ sol.} + 3HCl \text{ gaz.}. \quad -6^{Cal},6$$

Pour chaque température, le rapport des pressions des deux gaz hydracides à l'équilibre est constant :

$$\frac{P_{HI}}{P_{HCl}} = K.$$

Quand la température s'élève, la loi du déplacement de l'équilibre indique que K diminue avec la température, c'est-à-dire que, la pression du gaz iodhydrique restant constante, la pression d'acide chlorhydrique qui lui fait équilibre va en augmentant. Il en résulte qu'il y a intérêt à effectuer la réaction précédente à la température la plus élevée possible, puisque, d'une part, la vitesse de réaction

augmente et que, d'autre part, la pression de gaz chlorhydrique limite augmente dans les mêmes conditions. Nous allons voir d'autre part que la température se trouve limitée par la nécessité d'éviter la fusion du mélange des deux sels, de sorte qu'en réalité la réaction est très délicate à conduire.

Un courant de gaz iodhydrique bien desséché est amené dans le tube qui contient la nacelle de chlorure anhydre; quand tout l'air est chassé et que le gaz recueilli à la sortie est complètement absorbé par une solution aqueuse, on commence à chauffer le tube, il faut, comme nous l'avons vu précédemment, chauffer assez fort pour que la réaction ne soit pas trop lente, mais d'autre part il faut éviter la fusion.

Au fur et à mesure que la transformation du chlorure en iodure se produit, on atteint une certaine proportion pour laquelle on passe par le mélange eutectique correspondant au point de fusion le plus bas. Il faut éviter la fusion quand on atteint ce mélange critique; on peut ensuite élever la température progressivement, le point de fusion du mélange s'élève lui-même peu à peu en remontant au point de fusion de l'iodure.

Si l'on atteint à un moment donné le point de fusion du système binaire, la transformation est très ralentie, elle ne se produit plus que par la surface et, dans ces conditions, elle devient pratiquement impossible.

On peut se laisser guider dans une certaine mesure par la transformation éprouvée par l'iodure de néodyme; à une certaine température que je n'ai pas encore déterminée l'iodure devient subitement noir; il convient d'opérer de manière à éviter cette température ou du moins à ne la dépasser qu'insensiblement.

J'ai suivi la marche de l'ioduration en faisant des pesées successives; quand elle est terminée, j'élève

l'iodure jusqu'à sa température de fusion et je laisse refroidir toujours dans le courant gazeux.

L'iodure fondu est un liquide noir qui conserve sa teinte pendant la solidification ; si on laisse maintenant la température s'abaisser lentement, le produit noir devient subitement clair à l'extrémité de la nacelle la plus refroidie par le courant gazeux et le changement de teinte progresse rapidement à l'autre extrémité. Il y a là évidemment une transformation allotropique manifestée nettement par le changement de teinte.

Inversement, quand on chauffe l'iodure à partir de la température ordinaire, on repasse rapidement par la température de transformation.

J'ai effectué trois expériences ; dans le première, le mélange avait éprouvé un commencement de fusion de sorte que l'expérience fut interrompue, elle correspondait alors à une augmentation de poids de 94,62 pour 100, alors que la réaction complètement achevée eût donné 109,60.

Les deux autres ont fourni les variations de poids suivantes :

	I.	II.	Calculé.
Poids d'iodure rapporté au poids de chlorure..................	207,25	208,91	209,60

Nous rencontrons encore ici une véritable méthode de préparation de l'iodure anhydre. Ce corps est d'une sensibilité remarquable aux moindres traces d'eau ou d'oxygène et il faut des précautions multiples pour l'obtenir à l'état pur.

Action du gaz bromhydrique. — J'ai remplacé dans l'expérience précédente le gaz iodhydrique par le gaz bromhydrique ; le bromure se prépare dans les mêmes conditions que l'iodure et avec les mêmes précautions. $0^g,9343$ de chlorure ont donné une substance pe-

sant $1^g,4172$:

$$NdCl^3 + 3HBr = NdBr^3 + 3HCl.$$

	Trouvé.	Calculé.
Poids de bromure rapporté au chlorure.	151,7	153,20

Le bromure, comme le chlorure, présente à chaud une coloration foncée qui faiblit peu à peu par refroidissement, pour donner à la température ordinaire un corps qui rappelle tout à fait le chlorure, tant par sa teinte que par sa forme cristalline. Les deux sels sont évidemment isomorphes.

Le changement de teinte brusque qui se produit avec l'iodure se produit aussi progressivement avec les chlorure et bromure ; ces derniers éprouvent sans doute une modification analogue à celle de l'iodure, mais la transformation est progressive, elle paraît se faire avec équilibre dans un certain intervalle de température.

J'ai soumis ce chlorure anhydre à des essais variés pour en fixer les propriétés. Le sodium le réduit facilement et le métal néodyme ne cristallise pas dans un excès de sodium ; j'ai pu préparer ainsi d'assez grandes quantités de ce métal, qui n'a pas perdu son brillant après trois années de séjour dans l'oxygène et l'hydrogène, ou même le gaz ammoniac liquéfié à la température ordinaire.

Il ne se forme pas de néodyme-ammonium dans ce dernier cas.

Les sulfures d'étain, d'arsenic, d'aluminium effectuent la double décomposition avec le chlorure de néodyme et permettent d'obtenir du sulfure de néodyme, etc. Je reviendrai d'ailleurs sur toutes ces questions dans des Mémoires détaillés.

Je réunis ici les principales constantes physiques du chlorure de néodyme déterminées au cours du présent

travail et je rappelle que j'ai préparé à l'état cristallisé les combinaisons suivantes :

$NdCl^3$
$NdCl^3 H^2O$
$NdCl^3 6H^2O$
$NdCl^3 3C^2H^6O$
$NdCl^3 3C^5H^5Az$
$NdOCl$
NdI^3
$NdBr^3$

Densité du sel hydraté....................	2,28
Point de fusion du sel hydraté...........	126°
Densité du sel anhydre d_4^{18}..............	4,195
Point de fusion du sel anhydre...........	785°
100 g d'eau dissolvent en sel anhydre à 13°..	98g,68
100g eau dissolvent à 100°................	140g
100g alcool dissolvent à 20°..............	44g,50
100g pyridine dissolvent vers 15°..........	1g,8
Chaleur de dissolution de Nd^2O^3 dans l'acide chlorhydrique étendu............	+105Cal,5
Chaleur de dissolution dans l'eau du sel hydraté............................	+ 7Cal,6
Chaleur de dissolution dans l'eau du sel anhydre............................	+ 35Cal,40
Chaleur de dissolution dans l'alcool absolu.	+ 21Cal,5
Chaleur de formation du sel anhydre $Nd + Cl^3$............................	+249Cal,4

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NÉODYME ANHYDRE;

PAR MM. C. MATIGNON ET R. TRANNOY.

Le gaz ammoniac est sans action sur le chlorure de néodyme vers 1000°. A la température ordinaire, le chlorure anhydre ([1]) absorbe le gaz ammoniac sec en augmentant considérablement de volume en même temps que la teinte rose s'accentue. Il se produit un dégagement de chaleur considérable. Les combinaisons qui se forment ont été étudiées par deux procédés différents.

Dans une première expérience, on a saturé par le gaz ammoniac un poids connu de sel anhydre maintenu dans un mélange de glace et de sel; l'absorption complète exige un contact prolongé. $5^g,4322$ de sel ont ainsi absorbé $4^g,3693$ de gaz bien desséché à travers une longue colonne de sodium, en donnant une combinaison se rapprochant de $NdCl^3\,12\,AzH^3$. Ce composé d'addition, chauffé progressivement au bain-marie ou dans un bain d'huile, dégage de l'ammoniac à certaines températures qui ont été notées en même temps que les pertes de poids correspondantes. On a pu réaliser ainsi une décomposition progressive et déceler en passant toutes les combinaisons intermédiaires avec leur température de dissociation sous la pression atmosphérique.

D'autre part, $2^g,1805$ et $3^g,4604$ du même chlorure ont été enfermés dans deux tubes scellés avec du gaz

---

([1]) C. MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 289; t. CXL, 1905, p. 1181.

ammoniac liquéfié; celui-ci est absorbé par le sel dont la teinte rosée se fonce davantage. Après un contact de plusieurs semaines et vérification de la présence d'un excès d'ammoniac liquide, les combinaisons formées ont été étudiées en procédant de la façon suivante : Le tube est ouvert après refroidissement dans un mélange d'éther et de neige carbonique; on le porte ensuite dans le chlorure de méthyle bouillant à — 23°. A cette température, tout l'excès d'ammoniac se dégage en laissant une combinaison qui, comme nous le verrons tout à l'heure, a bien comme composition $NdCl^3\,12AzH^3$. On a élevé ensuite progressivement la température de ce composé d'addition et noté les températures pour lesquelles il y a dégagement de gaz ammoniac. Ce dernier est dosé à la fois par la variation de poids avant et après chaque dégagement et par la mesure du volume recueilli sur le mercure.

Ces deux expériences, jointes à l'étude précédente, ont démontré l'existence des composés d'addition suivants :

$NdCl^3.\ AzH^3$,
» $2AzH^3$,
» $4AzH^3$,
» $5AzH^3$,
» $8AzH^3$,
» $11AzH^3$,
» $12AzH^3$.

A la sortie du chlorure de méthyle, la combinaison a été portée dans la glace fondante, puis chauffée successivement au bain-marie, au bain d'huile et au bain de nitrates.

Nous donnons les résultats pour l'expérience faite avec $3^g,46$ de chlorure. Le départ de AzH^3 correspond théoriquement à un dégagement gazeux de $308^{cm^3},9$, mesurés à 0° et sous la pression normale et à une diminution de poids de $0^g,2352$.

	Température de décomposition.	Perte de poids trouvée.	Perte de poids calculée.	Volume de AzH^3 recueilli trouvé.	Volume de AzH^3 recueilli calculé.
$1AzH^3$..	−23°- 0°	»	0,2352	312,3	309
$3AzH^3$..	18- 34	1,3453	1,4112	980	927
$3AzH^3$..	78- 80			911	927
$1AzH^3$..	115-120	0,2921	0,2352	408	309
$2AzH^3$..	155-160	0,4162	0,4704	506	618
$3AzH^3$..	115-160	0,7083	0,7056	914	927
$1AzH^3$..	250-260	0,2199	0,2352	284	309
$1AzH^3$..	360	0,2003	0,2352	250	309

Les deux derniers résultats sont trop faibles, mais les autres expériences permettent de corriger les valeurs fournies par ces nombres évidemment mal déterminés. C'est ainsi que l'essai conduit avec $5^g,4322$ de chlorure a éprouvé, vers 250° et 360°, les diminutions de poids de $0^g,3910$ et $0^g,3625$, au lieu de $0^g,37$, valeur théorique.

On remarquera également que les variations de poids ainsi que les dégagements gazeux vers 115° et 155° ne donnent pas des valeurs bien concordantes, mais l'ensemble des deux, au contraire, correspond très exactement à 3^{mol} de gaz ammoniac. D'ailleurs, les autres expériences ont également corrigé ces valeurs.

A 360°, les 12^{mol} d'ammoniac fixées sont toutes mises en liberté et l'on retrouve le sel anhydre.

Les sept combinaisons, formées par le gaz ammoniac et le chlorure de néodyme, sont dissociables sous la pression atmosphérique à des températures voisines de celles indiquées en *t*,

	t.	T.	Q.
$NdCl^3$. AzH^3.........	360°	633°	20,2 Cal
» $2AzH^3$.........	255	528	16,9
» $4AzH^3$.........	157	430	13,7

	t.	T.	Q.
	°	°	Cal
$NdCl^3 . 5AzH^3$.........	117	390	12,5
» $8AzH^3$.........	79	352	11,2
» $11AzH^3$.........	26	299	9,5
» $12AzH^3$.........	—10	263	8,4

En appliquant à ces combinaisons ammoniacales la loi de constance de la variation d'entropie, mise en évidence par l'un de nous [1], on déduit immédiatement de la connaissance des températures absolues de dissociation T la chaleur dégagée Q dans la formation de ces combinaisons, à partir de 1^{mol} de gaz ammoniac. Pour la première, par exemple, la chaleur de fixation de AzH^3 est égale à $633 \times 0^{Cal},032$, soit $20^{Cal},2$.

On a, pour chacun des composés, la relation thermique suivante :

$$NdCl^3_{sol.} + AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . AzH^3_{sol.} + 20^{Cal},2,$$
$$NdCl^3 . AzH^3_{sol.} + AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 2AzH^3_{sol.} + 16^{Cal},9,$$
$$NdCl^3 . 2AzH^3_{sol.} + 2AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 4AzH^3_{sol.} + 27^{Cal},4,$$
$$NdCl^3 . 4AzH^3_{sol} + AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 5AzH^3_{sol.} + 12^{Cal},5,$$
$$NdCl^3 . 5AzH^3_{sol.} + 3AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 8AzH^3_{sol.} + 33^{Cal},6,$$
$$NdCl^3 . 8AzH^3_{sol.} + 3AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 11AzH^3_{sol.} + 28^{Cal},5,$$
$$NdCl^3 . 11AzH^3_{sol.} + AzH^3_{gaz.} = NdCl^3 . 12AzH^3_{sol.} + 8^{Cal},4.$$

Ainsi, le gaz ammoniac, en se fixant sur 1^{mol} de chlorure de néodyme, dégage le chiffre énorme de $147^{Cal},5$. Nous avons vu que le chlorure de samarium, dans les mêmes conditions, avait fourni 147^{Cal} [2].

Le chlorure octohydraté de néodyme n'a pas son correspondant dans la série des composés ammoniacaux.

Les études ébullioscopiques et cryoscopiques ont montré [3] que la formule du chlorure de néodyme était

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.
(2) MATIGNON et TRANNOY, *Comptes rendus*, t. CLX, 1905, p. 141.
(3) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 289.

bien $NdCl^3$. La simplicité des formules précédentes s' corde bien avec la trivalence du néodyme; la divalence ce métal aurait conduit aux formules compliquées s vantes :

$$M\frac{2}{3}AzH^3, \quad M\frac{4}{3}AzH^3, \quad M\frac{8}{3}AzH^3, \quad M\frac{10}{3}AzH^3, \quad M\frac{16}{3}Az$$

$$M\frac{22}{3}AzH^3 \quad \text{et} \quad M\,8AzH^3.$$

On trouve là une confirmation *a priori* de la form rigoureusement établie.



SUR LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES CONSTATÉS DANS L'ACTION DE PLUSIEURS BASES MISES SIMULTANÉMENT EN PRÉSENCE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

En lisant le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5-20 juin 1906, 3e série, t. XXXV-XXXVI, n° 11, p. 755, j'y trouve l'analyse d'un travail de M. Quartaroli, publié dans le numéro du 22 septembre 1905 de la *Gazette chimique italienne : Sur l'équilibre chimique de certaines bases mises simultanément en contact avec l'acide phosphorique,* travail qui m'avait échappé.

Il est relatif à un Mémoire sur le même sujet, que j'avais publié dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, dans la séance du 24 juin 1901, p. 1517, t. CXXXII, et reproduit dans les *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 154.

M. Quartaroli m'y attribue une prétendue erreur de calcul, qui changerait toutes les conclusions de ma recherche. Mais, par suite d'une inadvertance étrange, M. Quartaroli ne s'est pas donné la peine de lire l'énoncé des conditions définies que j'ai observées et c'est lui qui commet l'erreur qu'il m'attribue. Mes propres résultats sont exacts et mes calculs corrects.

En effet, voici l'énoncé textuel qu'il a compris à contre-sens :

« Faisons agir sur une molécule d'acide phosphorique, PO^4H^3, deux équivalents de soude, $2\,NaOH$, et un équivalent de chaux, c'est-à-dire une demi-molécule, $\frac{1}{2}CaO$, cette dernière base étant bivalente,

$$PO^4H^3 + 2\,NaOH + \tfrac{1}{2}\,CaO,$$

ou, pour n'avoir que des nombres entiers,

$$2\,PO^4H^3 + 4\,NaOH + CaO.$$

Ce sont ces dernières valeurs qui ont été employées dans le cas présent. »

Suivent les expériences et les calculs, rapportés, comme il vient d'être écrit expressément, à 2 *molécules* d'acide phosphorique.

Par suite d'un contre-sens, M. Quartaroli en a interprété les résultats comme rapportés à une seule molécule.

Ajoutons que les liqueurs ont été employées par moi, exactement dans les rapports de volume définis par la formule précédente, et leur composition est donnée dans une Note.

L'erreur commise par M. Quartaroli étant évidente, je n'insiste pas. Quant à l'analyse des précipités, il convient de se rappeler que ces précipités étant constitués par des sels doubles de calcium et de sodium, dissociables par l'action de l'eau, ils se rapportent à un certain équilibre entre les composants et composés résultants, tant précipités que dissous, et la proportion du dissolvant; dès lors les lavages destinés à les isoler dans un état convenable pour des analyses les décomposent d'une façon progressive et tendent à les rapprocher de plus en plus de l'état du phosphate tricalcique. On ne saurait donc rien conclure en ce qui touche la composition du précipité initial et de l'équilibre dont il résulte, d'après des analyses faites sur des produits ainsi transformés.

En tous cas, l'existence de phosphates doubles précipités, renfermant à la fois de la chaux et de la soude, est établie par mes expériences. Les essais propres de M. Quartaroli, relatifs à leur composition finale, quoique se rapportant à des conditions différentes, confirment à cet égard mes conclusions générales.

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE;



PAR M. GOUY.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

I. — PRÉLIMINAIRES.

La première Partie de ce travail (¹) était consacrée à l'étude des courbes électrocapillaires des composés minéraux, auxquels on avait joint quelques acides organiques avec leurs sels à bases minérales. Nous allons maintenant nous occuper des corps neutres (alcools, éthers, etc.) et des acides organiques en général. Nous rencontrerons chemin faisant quelques corps pouvant jouer le rôle de bases faibles, mais les principales bases organiques et leurs sels sont réservés pour une prochaine publication.

Les corps organiques modifient puissamment les forces électrocapillaires et abaissent le maximum de tension superficielle (²), souvent plus que les corps minéraux les plus actifs (³), tels que les platinocyanures ou les iodures. Cette activité est d'autant plus remarquable que ces corps sont souvent presque insolubles; des quantités bien inférieures à 1^g par litre peuvent suffire à abaisser le maximum de plusieurs centimètres. Cette activité est d'ailleurs très différente suivant les cas, et certains corps, tels que les acides aminés, sont presque inertes.

Les corps organiques donnent des courbes bien plus variées et accidentées que les composés minéraux (⁴), et forment ainsi un nouveau sujet d'étude des plus vastes,

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XXIX, 1903.

(²) *Comptes rendus*, 1ᵉʳ avril 1901.

(³) Un corps est dit *actif* quand il abaisse le maximum de la courbe électrocapillaire (Iʳᵉ Partie, Chap. II, § II).

(⁴) *Comptes rendus*, 29 juillet 1901.

dont je me suis proposé de donner une idée générale, que pourront compléter par la suite des monographies des divers groupes.

II. — Mode opératoire et étude d'une courbe.

La méthode expérimentale est celle qui a été déjà décrite [1]. Pour les expériences rapportées dans cette deuxième Partie, le large mercure est *toujours* dans une solution normale ($\frac{1}{2}$M) de Na^2SO^4 et recouvert de Hg^2SO^4, quel que soit le liquide soumis aux mesures.

Les corps neutres et beaucoup d'acides étant peu ou point conducteurs, il est nécessaire de prendre comme dissolvant une solution aqueuse conductrice, que j'appellerai *solution primitive*. On détermine la courbe électrocapillaire de cette solution, qui sera dite *courbe primitive*. La solution reçoit ensuite l'addition d'un corps organique B, et la courbe électrocapillaire de cette solution modifiée sera dite *courbe modifiée* ou *courbe du corps* B. On la compare avec la courbe primitive et, de cette comparaison, ressort l'effet produit par le corps organique B. *Cet effet est toujours une dépression de la courbe électrocapillaire*, c'est-à-dire une diminution de h, pour chaque valeur de V. Il n'y a d'exception (minime) que pour certains acides assez forts, et nous en donnerons l'explication au Chapitre VII.

Avec certains corps très volatils (éther, aldéhyde, etc.), une difficulté particulière se présente. Pendant l'exécu-

---

(1) Première Partie, Chapitre I. Les notations antérieures sont conservées. Je rappellerai les principales :

V est l'excès du potentiel du ménisque mercuriel sur celui du large mercure; V est toujours négatif, mais on n'écrit que ses valeurs absolues; elles forment les abscisses de la courbe électrocapillaire.

h désigne la hauteur électrocapillaire *réduite*, c'est-à-dire relative à un tube qui donnerait 1000^{mm} comme maximum avec l'eau pure. C'est toujours de h (exprimé en millimètres) qu'il s'agit dans tous les résultats numériques.

M désigne une molécule-gramme; les teneurs sont toujours rapportées au litre de solution.

Je rappellerai aussi que les mesures sont faites à 18°.

tion d'une série de mesures, qui demande 1 heure environ, la solution s'appauvrit, comme on le constate en reprenant quelques points de la courbe. On évite cette cause d'erreur en plaçant un petit couvercle sur le vase, et surtout en plongeant la pointe capillaire à une certaine profondeur dans le liquide (20^{mm} environ) (1).

Voici la relation détaillée d'une expérience. La solution primitive contient $Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$. Le corps ajouté est l'alcool amylique ($\frac{1}{10}M$ pour avoir finalement 1^l) (2). Le Tableau I qui suit donne, pour des valeurs équidistantes de V, les valeurs h_1 et h_2 de h pour la solution primitive et la solution modifiée.

TABLEAU I.

	$Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$.		Alcool amylique ordinaire ($\frac{1}{10}M$) avec $Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$.		
V.	h_1.	d_1.	h_2.	d_2.	$h_1 - h_2$.
0,1....	765,6	»	765,0	»	0,6
0,2....	828,7	11,0	827,4	10,2	1,3
0,3....	880,8	9,6	879,6	11,7	1,2
0,4....	923,3	8,8	920,1	34,0	3,2
0,5....	956,6	9,8	926,6	5,7	30,0
0,6....	980,1	8,9	927,4	1,0	52,7
0,7....	994,7	8,4	927,2	1,3	67,5
0,8....	1000,9	6,7	925,7	1,3	75,2
0,9....	1000,4	6,2	922,9	1,5	77,5
1	993,7	5,2	918,6	0,7	75,1
1,1....	981,8	4,2	913,6	0,9	68,2
1,2....	965,7	4,7	907,7	1,7	58,0
1,3....	944,9	3,9	900,1	1,7	44,8
1,4....	920,2	3,6	890,8	2,5	29,4
1,5....	891,9	3,5	878,6	11,5	13,3
1,6....	859,7	3,6	854,9	9,4	4,8
1,7....	823,9	3,9	821,8	5,5	2,1
1,8....	784,2	3,9	783,2	4,9	1,0
1,9....	740,6	3,9	739,7	4,4	0,9
2	692,9	»	691,8	»	1,1

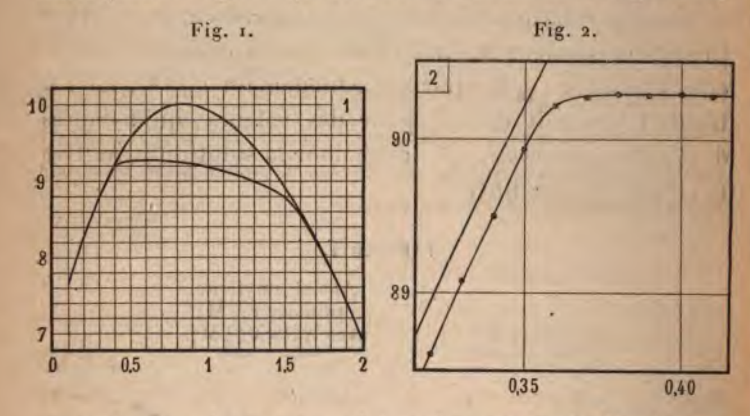
(1) On tient compte de la pression hydrostatique ainsi produite (Ire Partie, Chap. I, § IV).

(2) On voit que, dans 1^l de la solution modifiée, il y a un peu moins de $\frac{1}{2}M$ de Na^2SO^4, à cause de la place occupée par le corps organique

III. — Remarques diverses.

La figure 1 ci-dessous est la représentation graphique de ces deux fonctions h_1 et h_2. Cette figure est de même échelle et disposition que celles que l'on trouvera par la suite (sauf la figure 2). Le zéro des abscisses est à gauche,

Fig. 1. Fig. 2.



en sorte que le côté gauche et le côté droit de chaque courbe correspondent respectivement à sa branche positive et à sa branche négative ([1]). Les abscisses sont chiffrées en volts et les ordonnées en décimètres.

Le premier fait que l'on remarque sur la figure 1, c'est que les deux courbes primitive et modifiée se confondent sensiblement, à droite et à gauche, au-dessous d'une certaine hauteur et jusqu'aux extrémités de la courbe. L'examen du Tableau I montre, en effet, que la dépression $h_1 - h_2$ produite par le corps organique est presque nulle pour les valeurs extrêmes de V; au contraire, pour le valeurs moyennes de V, elle est importante et atteint 78mr La forme générale de la courbe modifiée est celle qui r sulterait d'une *troncature* qui enlèverait la partie su

([1]) Ire Partie, Chap. I, § II. Je rappelle que c'est sur la branc gative qu'ont lieu les fortes polarisations négatives (polarisatio l'hydrogène). La branche positive se termine à l'extrémité *anod* e la courbe, et la branche négative à l'extrémité *cathodique*.

rieure de la courbe primitive en respectant le reste. Ce type à troncature est très fréquent et présente de nombreuses variantes. Ici la troncature est peu arrondie, presque rectiligne et un peu inclinée *à droite*. Avec d'autres corps on a une inclinaison opposée.

La figure 1 montre que la courbe modifiée présente deux *coudes* très nets; le coude gauche est le plus brusque. L'existence de ces coudes est naturellement manifeste sur la suite des valeurs de $\frac{d^2h}{dV^2}$. Le Tableau I donne les valeurs d_1 ou d_2 des différences secondes de la suite des valeurs de h_1 ou de h_2. D'après une formule donnée précédemment ([1]), on a

$$\frac{d^2h}{dV^2} = \text{différence seconde} \times 100.$$

Tandis que d_1 suit la marche assez peu accidentée des dérivées secondes des courbes des composés métalliques ([2]), d_2 présente des variations bien plus importantes. On y distingue deux maxima, correspondant aux coudes, séparés par une suite de faibles valeurs, correspondant à la partie quasi-rectiligne de la courbe entre les coudes ([3]).

On ne doit pas perdre de vue que le calcul de $\frac{d^2h}{dV^2}$, d'après les différences secondes, n'est exact que lorsque celles-ci ont sensiblement la même valeur dans un certain

---

([1]) Ire Partie, Chap. VII, § I. Dans le cas actuel, on a $\alpha = 0{,}1$.

([2]) Ire Partie, Chap. VII, § II.

([3]) Cette suite de valeurs de d_1 ou de d_2 présente nécessairement quelques irrégularités dues aux erreurs accidentelles des mesures. En effet, des erreurs de 0,8 sur les différences secondes (qui paraissent rares au Tableau I) peuvent provenir d'erreurs de $0^{mm},2$ sur h, ce qui correspond à $0^{mm},1$ environ sur la hauteur électrocapillaire vraie. Cette précision est presque inespérée, et ne se rencontre pas toujours dans les expériences rapportées plus loin. Quand l'erreur accidentelle de h atteint 1^{mm}, les différences secondes n'ont plus guère de signification

intervalle. Ici la valeur de $\frac{d^2h}{dV^2}$ aux coudes est évaluée beaucoup trop bas; il est nécessaire, pour en avoir une idée approchée et pour tracer correctement la courbe, de faire des mesures à des intervalles plus rapprochés. Sur la courbe de la figure 1, le coude gauche est en réalité compris, presque en totalité, dans un intervalle de $0^{\text{volt}},03$ environ.

Comme exemple de coude très brusque, je donnerai les résultats obtenus avec l'alcool amylique tertiaire (à saturation), et la même solution primitive. La figure 2, dessinée à une échelle vingt fois plus grande que la précédente, montre le coude avec les points déterminés expérimentalement, et, à gauche, une portion de la courbe primitive. Les ordonnées sont ici chiffrées en centimètres.

Le coude est compris ici dans un intervalle d'environ $0^{\text{volt}},01$. Le maximum de $\frac{d^2h}{dV^2}$, déduit du tracé de la courbe, serait de 35000 environ, mais il faudrait des mesures d'une précision supérieure pour en avoir une évaluation sûre.

L'existence de ces énormes maxima de la dérivée seconde est un fait d'autant plus remarquable que cette dérivée, d'après le théorème de M. Lippmann, mesure, à un facteur constant près, la *capacité à surface constante* de l'électrode mercurielle. Il y a donc des espèces de points critiques où cette capacité devient énorme, par suite peut-être d'une interversion dans l'équilibre complexe qui a lieu à la surface mercure-électrolyte.

Les coudes aussi brusques que celui-ci sont assez rares. On les a trouvés avec les corps qui suivent : alcool amylique tertiaire, butyrone, pinacoline, acétate d'éthyle, hydrate de terpine. Les corps suivants montrent aussi des coudes très brusques, mais à un moindre degré, ou bien avec moins de certitude, les mesures étant plus difficiles : alcool amylique ordinaire, heptylique normal, octylique

secondaire, paraldéhyde, diéthylcétone, isobutylcétone, capronitrile, acétate d'amyle. Les coudes qui occupent un intervalle plus grand, de $0^{volt},1$ ou $0^{volt},2$, sont fréquents.

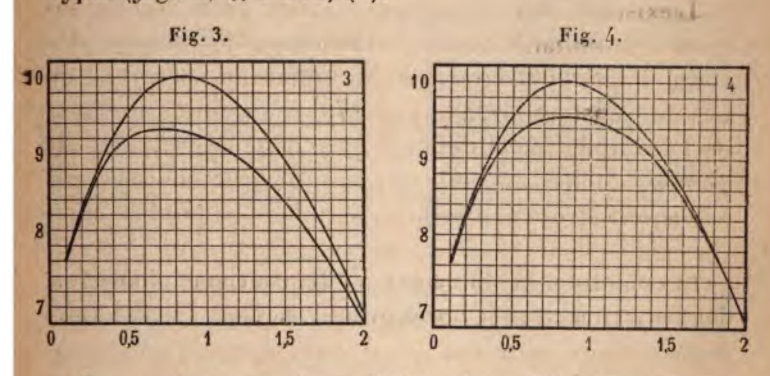
Il est vraisemblable que, dans aucun cas, on n'a un véritable point anguleux, bien que l'expérience ne puisse pas toujours nous en donner la certitude.

Il est de règle que le coude le plus élevé est le plus brusque; c'est le cas du coude gauche quand la troncature est inclinée à droite, comme celle de la figure 1. Avec les troncatures inclinées à gauche, le coude droit est le plus brusque, mais jamais autant que les précédents, et, le plus souvent, il est même assez arrondi; en sorte que les coudes très brusques sont toujours des coudes gauches.

IV. — Quelques types de courbes électrocapillaires.

Nous allons maintenant examiner quelques autres courbes, afin de nous familiariser avec les principaux types (*fig.* 3, 4, 5 et 6) (¹).

Fig. 3. Fig. 4.



La courbe de la figure 3 (propionamide) peut encore

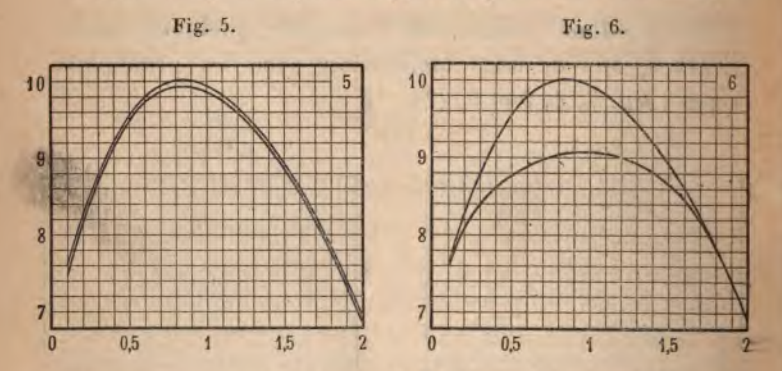
(¹) La solution primitive est encore ici $Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$. On trouvera au Tableau III les données numériques.

être appelée une *courbe à troncature,* car l'extrémité gauche de la courbe primitive ne subit pas de modifications. Mais ici la troncature ne rejoint pas tout à fait l'extrémité droite de la courbe primitive. Cette troncature est très fortement arrondie et très inclinée à droite. Le coude gauche, quoique beaucoup plus arrondi que dans la figure 1, est encore ici assez bien marqué; la dérivée seconde, de $0^{volt},2$ à $0^{volt},5$, est notablement plus grande que sur la courbe primitive [1]. Enfin la partie descendante de la troncature est plus rectiligne que la courbe primitive et la dérivée seconde y est plus faible.

La figure 4 (maltose) montre encore une courbe à troncature; celle-ci est *symétrique,* c'est-à-dire que, pour des valeurs de *h* égales, la dépression est sensiblement la même à droite et à gauche. La troncature est fortement arrondie et aucun coude n'est discernable.

Dans la figure 5 (alanine), la dépression est sensiblement constante, quel que soit V. La courbe modifiée suit donc exactement la courbe primitive. C'est le type *uniforme.*

Fig. 5. Fig. 6.



[1] On ne doit pas oublier que le rayon de courbure dépend de la dérivée seconde, mais aussi de l'inclinaison de la tangente, en sorte que le maximum de la dérivée seconde ne correspond pas généralement au coude visible, c'est-à-dire au minimum du rayon de courbure.

La figure 6 (paraoxybenzaldéhyde) nous montre une troncature un peu inclinée à gauche et fortement arrondie. Quoique le tracé de la courbe n'indique pas de coude bien appréciable, la dérivée seconde a un maximum bien net, vers $1^{volt},7$, au point où la troncature rejoint la courbe primitive. De $0^{volt},5$ à $1^{volt},3$ la dérivée seconde est bien plus petite que pour la courbe primitive.

Nous verrons par la suite quelques exemples de troncatures inclinées à gauche, comme celle-ci, mais souvent bien plus inclinées (*fig.* 7, 19, 20, 22, 34, 38).

Remarque. — L'abscisse du maximum de la courbe modifiée est un élément essentiel à considérer. Nous voyons que, en général, elle diffère beaucoup de celle de la courbe primitive (1). Le maximum est rapproché du coude le plus élevé, c'est-à-dire *reporté du côté opposé à celui vers lequel incline la troncature.* Si ce coude est brusque, et que la troncature soit peu arrondie et un peu inclinée, ce maximum peut se trouver exactement au coude lui-même (*fig.* 12).

CHAPITRE II.

I. — Influence de la solution primitive.

On doit s'attendre à ce que la courbe modifiée soit plus ou moins dépendante de la courbe primitive, puisqu'elle dérive de celle-ci par certaines altérations, par exemple par la troncature du sommet. Les expériences relatées au Tableau II ont été faites pour examiner cette dépendance. On a pris pour solutions primitives des solutions de nitrate de potassium, phosphate d'ammoniaque, acide sulfurique, iodure de potassium, et l'on pourra comparer les résultats avec ceux insérés au Tableau III, obtenus avec le sulfate de sodium.

---

(1) Nous examinerons au Chapitre VII les conséquences de ce fait.

TABLEAU II.

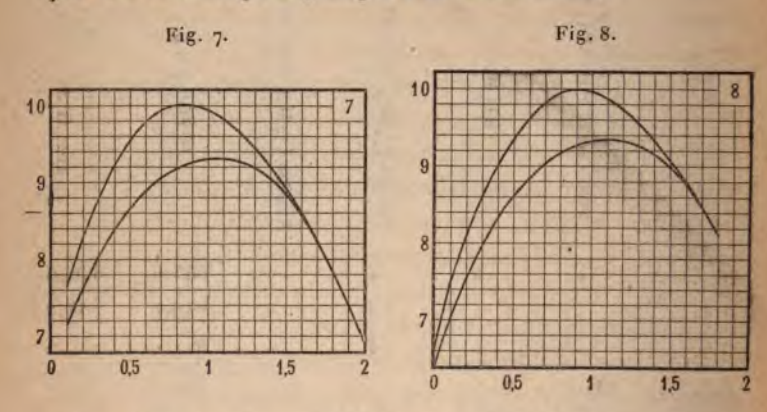
V.	$KAzO^3$ (M).	Alcool amylique tertiaire ($\frac{1}{10}$ M), avec $KAzO^3$ (M).	Phénol ($\frac{1}{10}$ M), avec $KAzO^3$ (M).	Caféine ($\frac{1}{10}$ M), avec $KAzO^3$ (M).	$(AzH^4)^2HPO^4$ ($\frac{1}{3}$ M).	Alcool amylique tertiaire ($\frac{1}{10}$ M), avec $(AzH^4)^2HPO^4$ ($\frac{1}{3}$ M).
0,1....	»	»	»	»	»	»
0,2....	»	»	»	812,8	»	»
0,3....	860,8	860,3	822,3	853,5	871,5	870,5
0,4....	897,4	896,5	850,4	877,9	921,6	920,4
0,5....	927,2	926,2	873,1	892,0	957,8	954,7
0,6....	951,6	949,6	890,8	899,4	981,2	954,7
0,7....	970,6	952,3	904,2	902,7	994,2	952,5
0,8....	983,4	949,4	912,6	902,2	1000,4	949,7
0,9....	989,4	944,8	917,6	899,3	999,5	945,0
1	988,0	939,3	919,9	894,9	993,8	939,9
1,1....	979,1	932,9	919,8	887,7	982,5	933,5
1,2....	964,2	925,1	916,1	879,0	966,4	925,6
1,3....	944,2	916,6	909,7	868,0	945,9	917,0
1,4....	919,7	905,5	900,0	854,1	921,6	906,2
1,5....	891,2	887,2	883,2	837,6	893,2	888,5
1,6....	858,8	857,2	856,1	817,9	860,9	859,6
1,7....	822,6	822,1	821,9	793,9	825,3	824,8
1,8....	782,7	782,0	782,2	763,9	784,2	784,6
1,9....	739,6	738,9	739,2	728,3	740,1	740,5
2	»	»	»	688,2	691,3	691,3

TABLEAU II (suite).

V.	Phénol ($\frac{1}{10}$M), avec $(AzH^4)^2HPO^4$($\frac{1}{2}$M).	KI(M).	Phénol ($\frac{1}{10}$M), avec KI(M).	Aniline ($\frac{1}{10}$M), avec KI(M).	H^2SO^4($\frac{1}{2}$M).	Résorcine ($\frac{1}{10}$M), avec H^2SO^4($\frac{1}{2}$M).
0	»	»	»	»	665,2	638,9
0,1.....	»	»	»	»	749,9	703,7
0,2.....	»	»	»	»	811,0	754,2
0,3.....	835,8	»	»	»	861,1	797,0
0,4.....	867,2	»	»	»	902,5	»
0,5.....	888,3	»	»	»	935,8	861,6
0,6.....	902,7	»	»	»	962,6	»
0,7.....	911,9	»	»	»	982,2	903,3
0,8.....	917,5	787,9	783,9	763,3	994,8	»
0,9.....	921,0	868,1	853,1	827,4	999,3	926,5
1	921,9	910,9	887,0	863,1	996,4	»
1,1.....	920,8	932,5	904,4	883,2	987,2	934,0
1,2.....	917,0	939,1	910,9	889,8	973,5	»
1,3.....	910,9	932,7	908,7	885,8	955,3	925,9
1,4.....	901,1	914,9	899,8	877,0	933,2	»
1,5.....	884,4	889,0	882,6	865,1	907,4	898,0
1,6.....	858,3	857,5	855,1	847,1	878,0	»
1,7.....	825,3	821,2	820,0	817,2	845,6	844,5
1,8.....	784,8	780,7	780,1	778,9	811,0	»
1,9.....	740,9	735,8	735,4	734,6	»	»
2	691,5	686,5	686,1	685,6	»	»

Pour donner un exemple de ces comparaisons, la figure 7 montre la courbe primitive de $Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$ et la courbe modifiée par la résorcine $(\frac{1}{10}M)$; la figure 8 montre la courbe primitive de $H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$, et la courbe modifiée par le même corps organique à la même teneur.

Fig. 7. Fig. 8.



Les deux courbes modifiées, non seulement ont même aspect, mais sont sensiblement superposables. La seule différence, c'est qu'avec l'acide sulfurique, les expériences ont pu être poussées plus loin sur la branche positive (à gauche), et moins loin sur la branche négative (à droite), ce qui est l'effet ordinaire de la réaction acide. Il en résulte que la grande troncature oblique de la courbe modifiée est moins écourtée et tend plus nettement à rejoindre la courbe primitive.

Les mesures faites avec l'alcool amylique tertiaire $(\frac{1}{10}M)$ sont également démonstratives; les courbes modifiées montrent les mêmes détails caractéristiques, inclinaison à droite et coude très brusque. Il en est de même des autres expériences du Tableau II, notamment de celles faites avec des bases, dont nous reparlerons plus tard.

On peut donc dire que, lorsque *les courbes primitives sont peu différentes, les courbes modifiées le sont aussi.* On pourra donc employer à peu près indifféremment

comme solution primitive un grand nombre de solutions peu ou point actives, qui donnent des courbes peu différentes (¹).

Il n'en est plus de même, bien entendu, si la molécule organique ne reste pas intacte; ainsi beaucoup de bases donnent des courbes toutes différentes avec un acide, car dans ce cas il se forme une molécule saline.

Le Tableau II contient aussi des mesures faites avec l'iodure de potassium comme solution primitive. Ici la courbe primitive a une tout autre forme, sa largeur est très réduite, et naturellement la courbe modifiée est profondément altérée. On retrouve néanmoins, sous cette déformation, les traits caractéristiques de cette courbe (sens de la troncature, etc.). Il en résulte que les corps qui donnent ainsi des courbes primitives anormales (²) et qui sont les corps très actifs (iodures, bromures, platinocyanures, etc.), doivent être laissés de côté pour le moment, si l'on a surtout pour objet l'examen des caractères particuliers des courbes des divers composés organiques.

II. — Étude systématique des courbes électrocapillaires.

Quelque incomplète que soit restée cette discussion de l'influence de la solution primitive, il a paru que le plus utile était de passer en revue les courbes des corps organiques, en prenant pour tous une même solution primitive. Le sulfate de sodium ($\frac{1}{2}$M) a été choisi comme représentant assez bien la plupart des sels minéraux au point de vue électrocapillaire. *Toutes les expériences rapportées plus loin ont donc été faites avec cette solution,* qui doit être très pure, exempte surtout de chlorures et de toute réaction alcaline (³).

(¹) Première Partie, Chapitres III et IV.
(²) *Voir* la première Partie, Chapitres III et IV.
(³) Il est bon d'ajouter une très petite quantité de H^2SO^4 (1^{cg} par

Les mesures faites avec les solutions modifiées devant être comparées à celles faites avec la solution primitive, il devrait être suffisant de donner ces dernières une fois pour toutes. Mais, après ces expériences, faites à des intervalles de plusieurs années, on a constaté que toutes les séries n'étaient pas bien concordantes, quoiqu'il en fût ainsi d'un jour à l'autre. Ces divergences, d'après l'examen des résultats, sont dues en majeure partie à des variations de la différence de potentiel entre le large mercure et l'électrolyte, qui ont atteint quelques millivolts et déplacé la courbe primitive le long de l'axe des abscisses, et, pour le reste, à des erreurs systématiques difficiles à démêler. Pour l'objet qui nous occupe, il n'en résulte d'autre inconvénient que d'obliger à comparer la courbe modifiée à la courbe primitive qui a été tracée le jour même ou peu auparavant. On a pu cependant réduire à 6 les séries distinctes, en faisant abstraction de minimes divergences; on trouvera ces 6 séries au Tableau IV, chacune avec une lettre majuscule qui est reproduite aux colonnes du Tableau III et établit la correspondance entre la courbe primitive et la courbe modifiée.

Précision des mesures. — Dans beaucoup de cas, la présence de la matière organique ne diminue pas la précision ni la facilité des mesures (1). Cependant, en général, les expériences deviennent moins exactes au delà de 2 volts, et l'on s'est toujours arrêté là, sauf pour les bases qui ne nous occupent pas actuellement, et pour le *lactose* (*fig.* 18).

---

litre), pour empêcher la solution de prendre une réaction alcaline au contact du verre. On rend ainsi plus faciles les mesures vers l'extrémité anodique, sans modifier la courbe.

(1) Avec certains acides à molécule non saturée (pyruvique, fumarique, citraconique, aconitique), il se produit, à partir d'une certaine valeur de V, un courant très intense, le corps agissant comme dépolarisant en absorbant l'hydrogène. Les courbes s'arrêtent donc de bonne heure, pour ces corps-là et pour quelques autres, à un moindre degré.

La précision des mesures permet souvent de calculer la dérivée seconde, comme nous l'avons fait plus haut, ce qui montre que les erreurs accidentelles sont petites. Mais les erreurs propres à chaque série, constantes ou lentement variables, font qu'il n'y a pas lieu, dans la comparaison de deux courbes, de tenir compte des fractions de millimètre.

D'autres corps se comportent moins bien. Assez souvent la viscosité électrocapillaire (¹) rend les mesures difficiles et moins précises, quand il s'agit de corps presque insolubles et en même temps très actifs (²).

A la concentration de $\frac{1}{100}$M, la viscosité est rarement gênante, elle se dissipe assez vite; aux concentrations de $\frac{1}{10}$M ou de M, elle est nulle ou peu sensible, à moins que le corps ne soit impur. On conçoit aisément que des matières étrangères, actives et en faible proportion, donnent de la viscosité. En fait, plusieurs fois on a pu la faire disparaître par une purification du produit employé.

Influence de la concentration en matière organique. — Nous avons assez souvent employé plusieurs concentrations, en général M, $\frac{1}{10}$M, $\frac{1}{100}$M. La dépression augmente avec la concentration, et en même temps la courbe montre ses caractères individuels avec une netteté de plus en plus grande. Ainsi tel corps donnera un coude arrondi avec une très faible concentration, et des coudes très brusques avec des solutions plus riches (exemple, *fig.* 12). Il est évident, du reste, que la courbe ne peut être bien caractérisée qu'autant qu'elle se détache quelque peu de la courbe primitive.

Pour reconnaître les caractères de la courbe d'un corps, il convient donc, lorsqu'il n'est pas très soluble, de l'étudier en solution saturée. C'est ce que nous avons fait

(¹) Première Partie, Chapitre X.

(²) Avec d'autres corps, le ménisque manque de mobilité, et les mesures sont impossibles.

dans beaucoup de cas, sans toutefois prendre les soins nécessaires pour avoir une saturation bien exacte.

Les Chapitres suivants contiennent les maxima [1], une description sommaire des courbes, quelques figures, et des remarques générales, ou particulières aux divers groupes. Les résultats numériques sont au Tableau III; toutefois on n'y a pas fait figurer un certain nombre de corps, pour lesquels les mesures, moins précises, ne donnent qu'un tracé approximatif de la courbe. Le Tableau ne contient qu'une seule série pour chaque corps, quoique parfois on ait employé plusieurs concentrations différentes [2].

CHAPITRE III.

I. — Carbures d'hydrogène et alcools monovalents.

1. *Triméthyléthylène* (sat.) (Tab. III). Maximum, 980. Courbe à troncature un peu inclinée à droite, coudes un peu arrondis. La courbe ressemble beaucoup à la 4e courbe [3] de la figure 12, mais la troncature est un peu moins oblique.

Aucun autre carbure d'hydrogène n'a été étudié.

2. *Alcool méthylique* (M) (Tab. III, *fig.* 9, 2e courbe). Maximum, 994. La dépression est faible, presque symétrique, mais un peu plus grande à droite.

3. *Alcool éthylique* (M) (Tab. III, *fig.* 9, 1re courbe). Maximum, 979. La pente à droite commence à s'accuser nettement, mais la troncature est encore très arrondie.

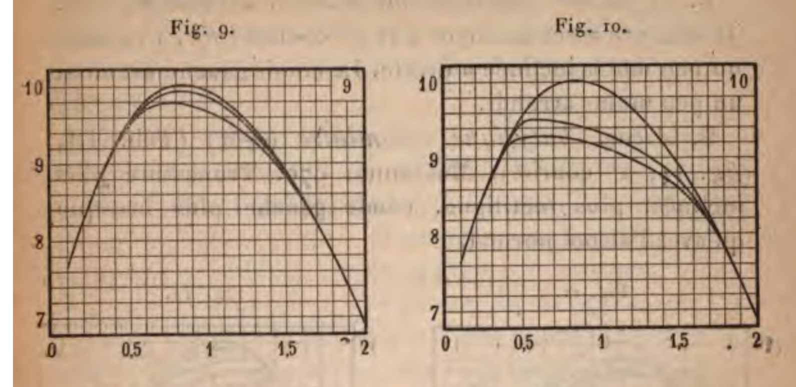
---

(1) Pour la solution primitive employée, le maximum est, en chiffres ronds, 1002.

(2) On n'a pas porté au Tableau les mesures faites dans certains cas pour l'étude particulière des coudes.

(3) Pour les figures qui portent plusieurs courbes modifiées, celles-ci sont énumérées *en remontant*.

Toutefois la dérivée seconde est diminuée d'environ moitié dans l'intervalle de $0^{volt},9$ à $1^{volt},2$.



4. *Alcool propylique normal* (M) (Tab. III, *fig.* 10, 1re courbe). Maximum, 929. Troncature bien accusée, inclinée à droite, le milieu presque rectiligne, coudes arrondis. La branche positive après le coude ne coïncide pas exactement avec celle de la courbe primitive, mais se trouve reportée vers la droite [1] d'un peu moins de $0^{volt},01$.

5. *Alcool isopropylique* (M) (Tab. III, *fig.* 10, 2e courbe). Maximum, 951. La troncature est plus inclinée que la précédente, le coude gauche moins arrondi. Même observation pour la branche positive.

6. *Alcool butylique normal* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. III, *fig.* 11, 1re courbe). Maximum, 957. Troncature un peu inclinée à droite, presque rectiligne en son milieu, coudes un peu arrondis.

7. *Alcool isobutylique* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. III). Maximum,

---

[1] Ceci est assez fréquent (voir *fig.* 2). Lorsque le coude gauche est très brusque, il arrive aussi fréquemment qu'après ce coude, la courbe modifiée ne rejoint sensiblement la courbe primitive qu'un peu plus bas (exemples, alcools butylique et amylique tertiaires, alcool octylique normal).

968. Courbe fort analogue à la 2e de la figure 11, mais le coude gauche est plus arrondi.

8. *Le même* (sensiblement saturé). Maximum, 909. Troncature assez analogue à la 1re courbe (*fig.* 10), mais un peu moins inclinée à droite. Le coude gauche est aussi un peu moins arrondi.

9. *Alcool butylique secondaire* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. III, *fig.* 11, 2e courbe). Maximum, 970. Troncature plus inclinée, plus rectiligne, coude gauche plus brusque qu'avec l'alcool normal.

Fig. 11.

Fig. 12.

10. *Alcool butylique tertiaire* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. III, *fig.* 11, 3e courbe). Maximum, 983. Troncature un peu plus inclinée qu'avec l'alcool secondaire, coude assez brusque.

11. *Alcool amylique ordinaire* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. I, *fig.* 1). Maximum, 927. Troncature peu arrondie, un peu inclinée à droite, coude gauche brusque ($0^{volt},03$).

12. *Alcool amylique tertiaire* ($\frac{1}{10}$M) (Tab. III, *fig.* 12, 2e courbe). Maximum, 949. Troncature peu arrondie, assez inclinée à droite. Coude gauche très brusque ($0^{volt},01$). Le maximum est au coude lui-même.

13. *Le même* (sat.) (*fig.* 12, 1re courbe). Maximum, 903. Troncature un peu moins inclinée. Coude gauche très brusque ($0^{volt},01$), représenté en détail (*fig.* 2). La tangente est horizontale aux environs du coude.

14. *Le même* ($\frac{1}{20}$M) (*fig.* 12, 3e courbe). Maximum, 966. Troncature un peu plus inclinée, coude un peu moins brusque ($0^{volt},02$).

15. *Le même* ($\frac{1}{40}$M) (*fig.* 12, 4e courbe). Maximum, 981. Troncature un peu plus inclinée, coude moins brusque ($0^{volt},06$).

16. *Le même* ($\frac{1}{80}$M) (*fig.* 12, 5e courbe). Maximum, 992. Troncature très arrondie, coude peu sensible.

17. *Alcool heptylique normal* (sat.) (1) (Tabl. III, *fig.* 13). Maximum, 923. Troncature sensiblement rectiligne et horizontale. Coude gauche très brusque, coude droit plus marqué que d'ordinaire. Ce corps fournit un exemple presque schématique d'une troncature formant palier. Mais un peu de viscosité rend les mesures un peu moins précises que les précédentes.

Fig. 13.

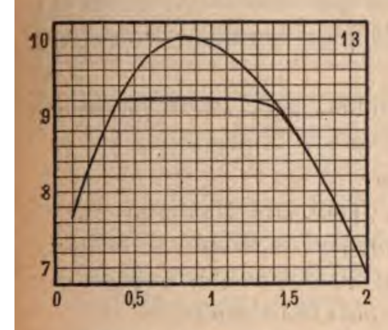
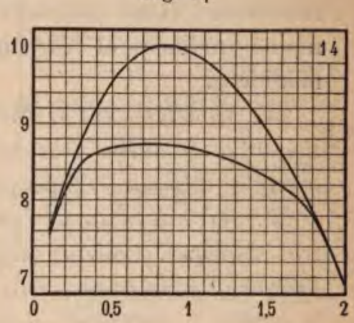


Fig. 14.



18. *Alcool octylique normal* (sat.). Maximum, 939 environ. Troncature presque rectiligne, très légèrement inclinée à droite. Coude gauche brusque. La forte viscosité rend les mesures assez incertaines.

19. *Alcool octylique secondaire* (2) (sat.). Maximum, 914 environ. Troncature presque rectiligne, très

(1) Sensiblement $0^{g},9$ par litre.

(2) De l'huile de ricin.

peu inclinée à droite. Coude droit assez brusque. Forte viscosité, mesures difficiles.

20. *Alcool allylique* (M) (Tabl. III). Maximum, 945. Troncature inclinée à droite, fortement arrondie, avec pourtant un minimum bien marqué de la dérivée seconde. Courbe presque identique à la première de la figure 15.

21. *Alcool benzylique* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 14). Maximum, 873, dépression considérable. Troncature un peu arrondie, peu inclinée à droite. Après le coude gauche, qui est assez arrondi, le raccordement ne se fait pas tout de suite, mais il est presque réalisé à l'extrémité gauche.

22. *Alcool cuminique* (sat.). Maximum, 905 environ. Troncature sensiblement rectiligne, un peu inclinée à droite. Mesures difficiles.

23. *Alcool cinnamique* (sat.). Maximum, 868 environ, très déprimé. Courbe analogue à celle de la figure 14, la troncature étant pourtant un peu moins arrondie et moins inclinée, et les coudes plus brusques. Précision médiocre.

24. *Menthol* (sat.). Maximum, 993. Paraît presque insoluble. Courbe très analogue à la deuxième de la figure 9, très faible dépression.

25. *Alcool anisique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 867, très déprimé. Courbe sensiblement identique à celle de la figure 14; le coude droit est cependant plus arrondi, et la courbe se raccorde un peu plus bas à droite.

Remarques. — Les homologues de l'alcool méthylique montrent une série régulière de courbes. *A mesure que le poids moléculaire augmente, l'activité augmente très rapidement,* et à la fin les alcools heptylique, octylique, pourtant bien peu solubles, donnent des dépressions bien supérieures à celles des alcools méthylique, éthylique, en solutions normales. C'est là une loi générale, que nous retrouverons par la suite, non seulement dans les séries homologues, mais dans les groupes de corps

assez rapprochés par leurs propriétés et leurs fonctions chimiques pour former une famille naturelle. Toujours les molécules légères auront une activité moindre. Les glycols, la glycérine et son groupe, les sucres, les phénols, éthers, aldéhydes, cétones, acides, amides, nous fourniraient l'occasion de faire la même remarque, que nous ne répéterons plus explicitement.

Cette série de courbes montre des troncatures inclinées à droite; l'inclinaison diminue à mesure que le poids moléculaire augmente et les derniers termes étudiés donnent des troncatures formant presque palier; en même temps les coudes, et surtout le gauche, deviennent brusques.

Les divers isomères donnent des courbes assez différentes; les isoalcools et surtout les alcools secondaires et tertiaires sont bien moins actifs que les alcools normaux.

Le seul carbure d'hydrogène étudié donne une courbe très analogue à celle de l'alcool correspondant, au degré d'activité près, qui n'a pas été examiné.

L'alcool allylique, seul alcool non saturé étudié, donne une courbe plus arrondie et des coudes moins brusques que l'alcool propylique.

Dans la série cyclique, les alcools étudiés (qui n'ont pas de fonction phénol) ont la troncature inclinée à droite, comme ceux de la série grasse, mais l'inclinaison en est beaucoup moindre. L'activité est considérable, et les dépressions énormes malgré la faible solubilité.

II. — Glycols.

26. *Glycol éthylénique* (M) (Tabl. III, *fig.* 15, 2e courbe). Maximum, 985. Courbe arrondie, dépression faible, analogue à celle de l'alcool éthylique.

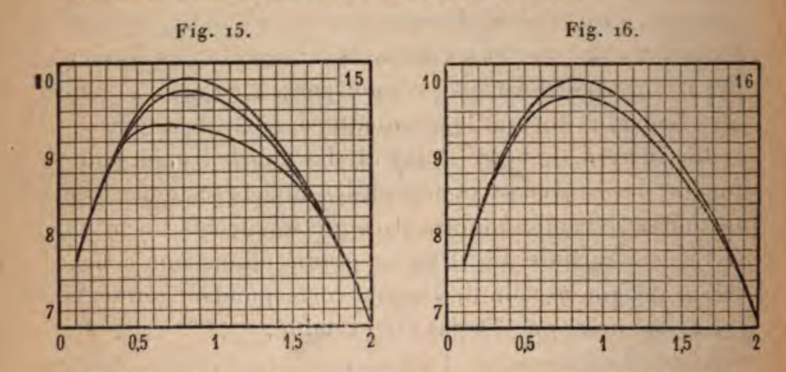
27. *Glycol isobutylénique* (M) (Tabl. III, *fig.* 15, 1re courbe). Maximum, 942. Troncature un peu arrondie, inclinée à droite, coude assez arrondi.

28. *Le même* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 990.

29. *Hydrate de pinacone* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 957. Troncature presque rectiligne, assez inclinée à droite. Coude gauche assez brusque. Analogue à la deuxième courbe de la figure 10. Le raccordement à gauche ne se fait qu'à une certaine distance du coude.

30. *Hydrobenzoïne* (sat.). Maximum, 920 environ. Troncature assez arrondie, presque symétrique, coudes arrondis. Forte viscosité, mesures difficiles.

Fig. 15. Fig. 16.



31. *Hydrate de terpine* (presque sat.) (Tabl. III). Maximum, 945. Troncature presque rectiligne, assez inclinée à droite. Coude gauche très brusque ($0^{volt},01$). Courbe sensiblement identique à la deuxième de la figure 12. Viscosité bien marquée, mesures néanmoins assez précises.

Remarques. — Les glycols de la série grasse présentent la troncature inclinée à droite, qui appartient à un grand nombre de corps. Comparés aux alcools monovalents de poids moléculaire voisin, ils montrent des coudes moins brusques, des troncatures plus arrondies et des dépressions moindres. Ils forment ainsi la transition avec le groupe de la glycérine et les sucres.

Dans la série cyclique, nous avons un exemple de troncatures très arrondies, et un autre de troncatures rectilignes avec coudes très brusques.

III. — Glycérine et autres alcools polyvalents.

32. *Glycérine* (M) (Tabl. III, *fig.* 16). Maximum, 980. La dépression va en décroissant régulièrement depuis le maximum jusqu'aux deux extrémités de la courbe, où elle est presque nulle. Le mot de *troncature* ne s'applique plus bien ici. On remarquera que la dépression est plus grande, à hauteur égale, à droite qu'à gauche, comme dans tous les cas précédents. La courbe n'a plus de partie presque rectiligne, et la dérivée seconde ne passe plus par un minimum bien marqué.

33. *Érythrite* (M) (Tabl. III). Maximum, 978. La courbe a une grande analogie avec celle de la figure 16; cependant la dépression ne s'annule plus sensiblement en arrivant aux extrémités de la courbe, et conserve une valeur de quelques millimètres.

34. *Mannite* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe régulièrement arrondie. La dépression, partout petite, est sensible à gauche jusqu'à l'extrémité de la courbe (2 à 3).

35. *Dulcite* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe très analogue à la précédente, mais la dissymétrie signalée est peut-être un peu plus faible.

36. *Perséite* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 993. Courbe bien arrondie comme les précédentes. Ici la dépression est notable tout le long de la branche gauche, bien plus qu'avec la mannite (5 encore vers l'extrémité). Comme il n'en est pas de même pour la branche droite, l'ensemble de la courbe est un peu reporté vers la droite.

37. *Quercite* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 995. Courbe analogue à celle de la dulcite.

38. *Inosite* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe analogue à celle de la mannite.

Remarques. — Avec la glycérine commence une série de courbes qui présentent une grande analogie. L'activité

est faible, la courbe est arrondie et ne montre plus sa troncature ordinaire. La dépression ne s'annule qu'à une certaine distance du maximum, et souvent même demeure notable jusqu'à la limite des expériences. C'est ainsi que se comportent l'érythrite, la mannite, la dulcite, la perséite, et, dans la série cyclique, la quercite et l'inosite.

IV. — Hydrates de carbone.

39. *Xylose* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 992. Courbe analogue à celle de la dulcite.

40. *Le même* (M) (Tabl. III). Maximum, 964. Courbe arrondie, se tenant du côté gauche à quelque distance de la courbe primitive (5 de dépression vers l'extrémité), et à droite rejoignant la courbe primitive vers son extrémité.

41. *Glucose* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 989. Courbe arrondie comme les précédentes, mais rejoignant la courbe primitive des deux côtés.

42. *Le même* (M) (Tabl. III). Maximum, 965. La courbe, analogue à celle du xylose, se tient séparée des deux branches de la courbe primitive jusqu'aux extrémités, surtout du côté gauche, un peu moins que la première courbe de la figure 17. La dépression est plus symétrique qu'avec cette dernière [1].

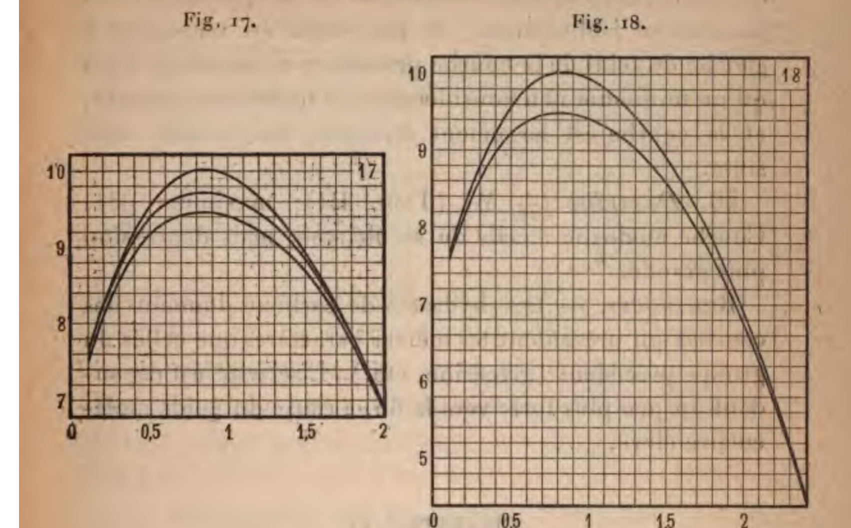
43. *Galactose* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 985. La courbe diffère des précédentes en ce que la dépression est un peu sensible à droite jusqu'à l'extrémité, et non à gauche.

---

(1) Avec les sucres, les solutions étaient préparées au moins 2 jours d'avance. Pour le glucose (M), la solution étudiée avait été chauffée 1 heure à 100°. On a fait aussi des expériences avec une solution analogue, non chauffée et préparée depuis 2 minutes seulement; puis avec cette dernière solution conservée quelques heures. Dans tous les cas, les résultats ont été sensiblement les mêmes; ainsi l'altération moléculaire qui fait varier le pouvoir rotatoire ne paraît pas changer les propriétés électrocapillaires.

44. *Saccharose* ($\frac{1}{10}$M) (*fig.* 17, 2e courbe). Maximum, 971. Courbe arrondie, dépression symétrique.

Fig. 17. Fig. 18.



45. *Le même* (M) (Tabl. III, *fig.* 17, 1re courbe). Maximum, 946. La courbe montre une légère tendance à se reporter vers la gauche. La dépression est encore sensible aux deux extrémités.

46. *Lactose* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 963.

47. *Le même* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 18). Maximum, 948. Cette courbe montre, plus encore que celle du saccharose, la valeur notable que conserve la dépression, surtout du côté droit. A 2volts, limite ordinaire de nos mesures, cette dépression est encore de plus de 12, mais elle diminue ensuite jusqu'à l'extrémité de la courbe.

48. *Maltose* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III, *fig.* 4); maximum, 955. La courbe ressemble beaucoup à celle du saccharose, mais la dépression est moindre aux extrémités, surtout à droite.

49. *Raffinose* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III); maximum, 950. La

courbe se rapproche, plus qu'aucune autre de ce groupe, de la forme à troncature inclinée à droite; on peut dire qu'elle est intermédiaire entre celle du saccharose et celle de l'alcool isobutylique; le maximum est nettement à gauche de celui de la courbe primitive; toutefois, il n'y a qu'un minimum peu considérable de la dérivée seconde, et la courbe est largement arrondie, sans coude sensible.

50. *Dextrine* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III); maximum 931. Courbe analogue à celle du saccharose, mais dépression plus grande.

Remarques. — Les hydrates de carbone donnent des courbes qui présentent les mêmes caractères que celles du groupe précédent (glycérine, etc.). L'activité est cependant un peu plus forte vers la fin, à cause du poids moléculaire élevé.

CHAPITRE IV.

I. — Phénols.

Nous réunirons ici tous les corps étudiés qui possèdent au moins une fonction phénol, avec ou sans addition d'autres fonctions.

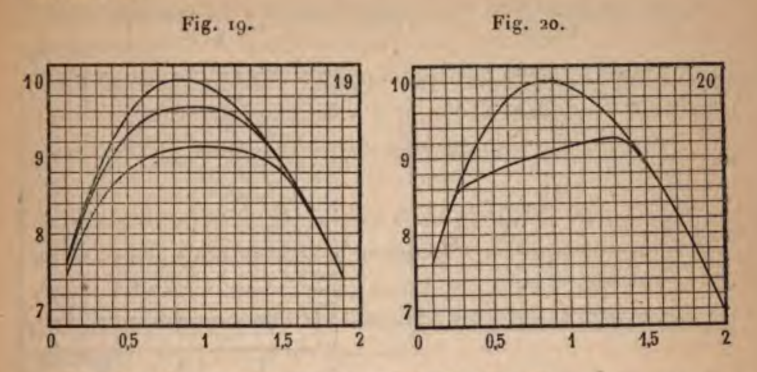
51. *Phénol* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III, *fig.* 19, 1re courbe); maximum, 914. Troncature inclinée à gauche, fortement arrondie; cependant, la dérivée seconde passe par un minimum très marqué, et il y a une partie de la courbe assez aplatie, de $0^{volt},8$ à $1^{volt},2$. Le coude droit est le plus marqué, l'autre n'existe pour ainsi dire pas. La dépression est encore sensible à gauche à l'extrémité.

52. *Le même* ($\frac{1}{100}$ M) (*fig.* 19, 2e courbe); maximum, 966. Mêmes caractères, moins marqués.

53. *Orthonitrophénol* ($\frac{1}{100}$ M); maximum, 974. Troncature presque rectiligne, très inclinée à gauche, le coude

droit assez brusque (0^{volt}, 1 env.). Viscosité, mesures assez difficiles.

Fig. 19. Fig. 20.



54. *Isobutylphénol* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 20); maximum, 924. Troncature presque rectiligne, inclinée à gauche, coude droit assez brusque. Mesures assez difficiles.

55. *Amylphénol* (sat.); maximum, 977 environ. Très peu soluble. Troncature inclinée à gauche, arrondie. Peu précis.

56. *Orthoxylénol* (sat.) (Tabl. III); maximum, 904: Courbe analogue à celle du phénol. Précision médiocre.

57. *Orthocrésol* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 21); maximum, 867. Forte dépression, troncature un peu arrondie, dépression encore grande à la limite à gauche.

58. *Thymol* (sat.); maximum, 912 environ. Troncature presque rectiligne, un peu inclinée à gauche, les deux coudes bien marqués. Forte viscosité, peu de précision.

59. *Carvacrol* (sat.); maximum, 910 environ. Presque identique à la courbe précédente. Forte viscosité, peu précis.

60. *Naphtol*-β (sat.) (Tabl. III); maximum, 904. Troncature bien inclinée à gauche, le milieu presque rectiligne; la partie descendante après le coude gauche se

tient assez loin de la courbe primitive. Viscosité, un peu d'incertitude.

Fig. 21.

Fig. 22.

61. *Pyrocatéchine* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III); maximum, 932. Courbe presque identique à celle de la résorcine (*fig.* 7). Troncature fortement arrondie, très inclinée à gauche, ne rejoignant pas la courbe primitive à l'extrémité gauche.

62. *Résorcine* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III, *fig.* 7); maximum, 932. Comme la courbe précédente.

63. *Hydroquinone* ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III); maximum, 937. Courbe presque identique aux deux précédentes.

64. *Orcine* (M) (Tabl. III); maximum, 879. Pour la forme générale, la courbe est très analogue aux précédentes, mais elle est abaissée, en raison sans doute de la concentration bien plus graude. La première courbe de la figure 22 en donne une idée assez exacte, mais le maximum de l'orcine est plus bas, et, par suite, la courbe est plus largement arrondie.

65. *Dioxynaphtaline* (sat.) (Tabl. III); maximum, 868. Courbe très analogue à la précédente, un peu plus abaissée.

66. *Pyrogallol* (M) (Tabl. III, *fig.* 22, 1re courbe); maximum, 906. Courbe analogue à celle de la résorcine, s'écarte un peu plus à gauche de la courbe primitive.

67. *Le même* ($\frac{1}{10}$ M) (*fig.* 22, 2e courbe); maximum, 941.

68. *Le même* ($\frac{1}{100}$ M) (*fig.* 22, 3e courbe); maximum, 971.

69. *Phloroglucine* ($\frac{1}{10}$ M); maximum, 91[illegible], environ. Le côté gauche de la courbe n'a pu être observé; [illegible] forme générale paraît analogue aux précédentes. Mesures difficiles.

70. *Alcool coniférylique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 880. Troncature largement arrondie, un peu inclinée à gauche, courbe assez analogue à la figure 6; toutefois la dépression est encore sensible à l'extrémité gauche.

71. *Saligénine* (sat.) (Tabl. III); maximum, 875. Analogue à la courbe précédente.

72. *Aldéhyde salicylique* (sat.); maximum, 900 environ. Troncature assez arrondie, très peu inclinée. Mesures médiocres.

73. *Aldéhyde paraoxybenzoïque* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 6); maximum, 908. Troncature arrondie, un peu inclinée à gauche, rejoignant la courbe primitive à l'extrémité gauche.

74. *Aldéhyde protocatéchique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 894. Troncature très régulièrement arrondie, ne rejoignant pas encore la courbe primitive à l'extrémité gauche.

75. *Vanilline* ($\frac{1}{100}$ M) (Tabl. III); maximum, 921. Courbe analogue à la figure 6; viscosité notable.

76. *Esculétine* (sat.); maximum, 969 environ. Troncature assez aplatie, un peu inclinée à gauche. Viscosité, mesures difficiles.

77. *Gaïacol* (sat.); maximum, 868. Troncature un peu aplatie, très peu inclinée à gauche, ne rejoignant pas tout à fait la courbe primitive à l'extrémité gauche.

78. *Acide salicylique* (sat.); maximum, 932 environ.

Courbe analogue à celle du phénol. Médiocre précision, viscosité.

79. *Acide paroxybenzoïque* (sat.) (Tabl. III); maximum 932. La courbe ressemble à la deuxième de la figure 22, mais à gauche elle se rapproche davantage de la courbe primitive.

80. *Tyrosine* (sat.) (Tabl. III); maximum, 974. Troncature bien inclinée à gauche.

81. *Acide protocatéchique* (sat.) (Tabl. III); maximum 923. Courbe très analogue à la deuxième de la figure 22.

82. *Acide vanillique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 912. La courbe se rapproche beaucoup de la figure 6, mais ne rejoint pas tout à fait la courbe primitive à son extrémité gauche.

83. *Acide pyrogallocarbonique* (sat.); maximum, 917. Troncature très inclinée à gauche et peu arrondie, coude droit assez marqué. Les mesures s'arrêtent à $0^{\text{volt}},4$ où la dépression est de 148.

84. *Acide gallique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 920. Courbe très analogue à la première de la figure 22.

85. *Tanin* (20^{g}); maximum, 893. Courbe ressemblant à la première de la figure 22, mais un peu plus arrondie. Médiocre précision.

Remarques. — La fonction phénol est accompagnée des caractères suivants : la troncature est inclinée à gauche, le coude gauche est par conséquent plus bas que le coude droit, et souvent n'est pas observable, les deux courbes ne se rejoignant pas à l'extrémité gauche (résorcine, pyrogallol, etc.). L'allure de la courbe est ainsi toute différente de celle des courbes à troncature inclinée à droite, qui sont les plus fréquentes.

Ces caractères sont liés à la présence de l'oxhydryle phénolique, et cessent d'exister quand celui-ci disparaît par éthérification (anisol, phénétol). Mais ces courbes à

troncature inclinée à gauche ne sont pas particulières aux phénols, bien qu'elles soient toujours un peu exceptionnelles. Nous en trouverons plusieurs chez les acides. Parmi les sels minéraux eux-mêmes, les platinocyanures donnent des courbes tout à fait analogues à celle du pyrogallol (¹).

Ajoutons que la courbe phénolique ne possède jamais de coude très brusque, et que ceux-ci sont même largement arrondis, à part deux ou trois exceptions. La troncature est aussi généralement arrondie, mais non toujours.

En général, la troncature est très inclinée avec les phénols polyvalents : pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, orcine, dioxynaphtaline, pyrogallol, aldéhyde protocatéchique, acides protocatéchique, pyrogallocarbonique, gallique, tanin. Elle est peu inclinée avec les phénols monovalents : phénol, orthoxylénol, thymol, carvacrol, alcool coniférylique, aldéhyde salycilique, glaïacol. Il y a des exceptions assez rares.

II. — Éthers et nitriles.

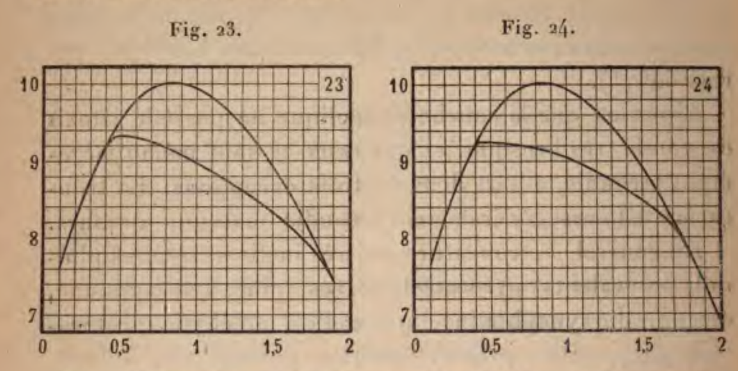
86. *Éther éthylique* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 23); maximum, 933. Troncature rectiligne, fortement inclinée à droite, coude gauche assez brusque. La dépression est d'environ 4 après le coude tout le long de la branche positive.

87. *Anisol* (sat.) (Tabl. III); maximum, 925 environ. Troncature presque rectiligne, sensiblement horizontale, les deux coudes presque pareils, un peu arrondis. Viscosité, mesures assez difficiles.

(¹) Par exemple, du platinocyanure de potassium ($\frac{1}{10}$ M) est employé avec Na^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ M), exactement comme le corps organique dans les expériences précédentes. On trouve que la dépression est nulle à droite jusqu'à une assez grande hauteur, et que la courbe est presque identique à celle du pyrogallol ($\frac{1}{10}$ M). Le maximum est de 947. On a donné dans la première Partie (Chap. III et IV) les courbes des platinocyanures avec l'eau pure.

88. *Phénétol* (sat.) (Tabl. III); maximum, 971. Troncature arrondie, presque symétrique; pas de coudes apparents. Médiocre précision.

Fig. 23. Fig. 24.



89. *Formiate d'éthyle* (sat.) (Tabl. III); maximum, 916. Troncature fortement inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche brusque ($0^{volt},05$), après lequel la dépression ne s'annule pas, en sorte que la branche positive se tient à environ $0^{volt},02$ de la courbe primitive. La solution employée contenait de l'acide formique, en raison de la décomposition de l'éther.

90. *Acétate d'éthyle* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 24); maximum, 925. Troncature peu arrondie, assez inclinée à droite; coude à gauche très brusque ($0^{volt},01$); le coude droit est assez brusque.

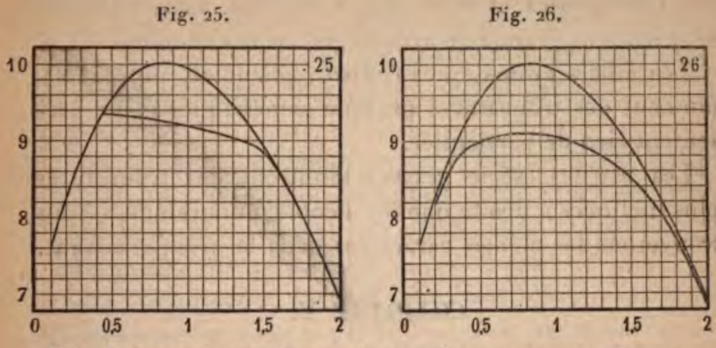
91. *Acétate d'amyle* (sat.) (*fig.* 25); maximum, 934. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite. Coude gauche très brusque, coude droit assez brusque.

92. *Monochlorhydrine glycérique* (M) (Tabl. III, *fig.* 26); maximum, 911. Troncature largement arrondie, la courbe ne rejoint pas tout à fait la courbe primitive, ni à droite ni à gauche. Le coude gauche est légèrement marqué, non le droit.

93. *Trychlorhydrine glycérique* (sat.); maximum, 945 environ. Troncature un peu arrondie, à peu près ho-

rizontale, coude gauche un peu plus marqué que le droit. Viscosité, mesures difficiles.

Fig. 25. Fig. 26.



94. *Vératrol* (sat.); maximum, 877 environ. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite, coude gauche un peu arrondi. Mesures peu précises.

95. *Pipéronal* (sat.) (Tabl. III); maximum, 895. Troncature un peu arrondie, un peu inclinée à droite; coudes assez brusques. Viscosité, précision médiocre.

96. *Acétonitrile* (non dosé)(Tabl. III); maximum, 948. Troncature assez arrondie, très inclinée à droite, ne rejoignant à peu près la courbe primitive qu'à la limite des expériences. Ressemble aux courbes de la figure 29.

97. *Propionitrile* (sat.) (Tabl. III); maximum, 927. Troncature très inclinée à droite, coude gauche brusque; la courbe ressemble un peu à la première de la figure 27.

98. *Capronitrile* (sat.) (Tabl. III); maximum, 933. Troncature moins inclinée, coude très brusque. Ressemble aux courbes 1 et 2 de la figure 12.

Remarques. — Avec les éthers nous revenons aux troncatures inclinées à droite et aux formes déjà vues chez les alcools monovalents. Les éthers-oxydes et les éthers-sels de la série grasse rappellent ces dernières; à mesure que le poids moléculaire augmente, on voit apparaître les troncatures presque rectilignes et les coudes gauches très brusques (acétate d'éthyle, acétate d'amyle).

Les éthers de la glycérine participent des caractères de cet alcool et donnent des courbes toutes différentes des précédentes et bien plus arrondies, mais l'activité est bien plus grande qu'avec la glycérine elle-même.

Les éthers aromatiques (anisol, phénétol, pipéronal), donnent des troncatures presque symétriques et ne présentent rien de particulier.

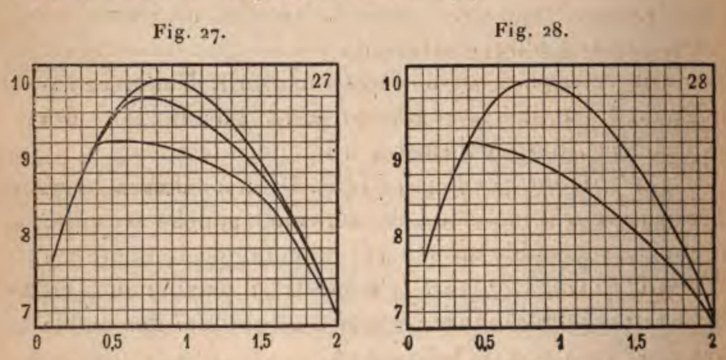
Les nitriles (série grasse) montrent des troncatures plus inclinées à droite que les alcools monovalents. Nous trouverons les mêmes caractères dans le groupe suivant.

CHAPITRE V.

I. — Aldéhydes et dérivés.

99. *Aldéhyde acétique* (M) (Tabl. III, *fig.* 27, 2e courbe). Maximum, 978. Troncature à coudes très arrondis, et à milieu presque rectiligne, très inclinée à droite. Mesures un peu incertaines ([1]).

Fig. 27. Fig. 28.



100. *Aldéhyde propionique* (env. M) (Tabl. III). Maximum, 930. Troncature bien inclinée à droite, coude gauche un peu brusque. Après le coude droit, qui est bien marqué, la courbe descend en se tenant à quelque

([1]) Les nombres sont un peu trop grands, car la solution s'appauvrissait en aldéhyde. On n'avait pas encore pris les précautions indiquées plus haut pour éviter ces inconvénients.

distance de la courbe primitive. Ressemble à la figure 27, 1re courbe.

101. *Aldéhyde isobutylique* (sat.) (Tabl. III, *fig*. 27, 1re courbe). Maximum, 921. Courbe analogue à la précédente, mais le coude gauche est plus brusque, et la particularité signalée à l'extrémité droite est un peu plus accusée.

102. *Aldéhyde valérique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 931. Courbe analogue à la précédente. Après le coude droit même particularité très nette, mais la distance des deux courbes est moindre et vaut $0^{volt},01$ à $0^{volt},02$.

103. *Œnanthol* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 933. Troncature inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche un peu brusque. Rappelle la figure 1. Viscosité, médiocre précision.

104. *Aldéhyde benzoïque* (sat.). Maximum, 887 environ. Troncature inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche assez brusque. Ressemble un peu à la 1re courbe, figure 10, mais la courbe est plus basse. Viscosité, médiocre précision.

105. *Orthonitrobenzaldéhyde* (sat.). Maximum, 905 environ. Troncature sensiblement horizontale. Forte viscosité, mesures difficiles.

106. *Aldéhyde paratolylique* (sat.) Maximum, 900. Troncature un peu inclinée à droite, rappelle la figure 1. Mesures peu précises.

107. *Aldéhyde anisique* (sat.). Maximum, 885 environ. Troncature assez arrondie, un peu inclinée à droite, coude gauche assez brusque. Viscosité, peu de précision.

108. *Aldéhyde cinnamique* (sat.). Maximum, 877. Troncature presque rectiligne, très peu inclinée à droite, coudes brusques. Forte viscosité, mesures assez difficiles.

109. *Furfurol* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 891. Troncature bien inclinée à droite, rappelant celle de la

figure 35, mais plus arrondie. La courbe s'arrête à $1^{volt},7$, à une assez grande distance de la courbe primitive.

110. *Paraldéhyde* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 28). Maximum, 920. Grande troncature très peu arrondie, fortement inclinée à droite, aboutissant à l'extrémité droite de la courbe primitive. Coude gauche très brusque ($0^{volt},02$).

111. *Glyoxal* (M) (Tabl. III). Maximum, 979. Courbe régulièrement arrondie rappelant la 2ᵉ de la figure 17; cependant la dépression est un peu plus grande à gauche qu'à droite.

112. *Acétal* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 942. Troncature bien inclinée à droite, peu arrondie, coude gauche assez brusque. Analogue à la figure 23, mais un peu moins rectiligne.

113. *Aldol* (M). Maximum, 894 environ. Grande troncature un peu arrondie, se terminant à l'extrémité droite de la courbe primitive; coude gauche brusque. Médiocre, pureté suspecte.

114. *Acétaldoxime* (non dosé). Maximum, 954. Troncature très arrondie, un peu inclinée à droite, rappelant la 2ᵉ courbe de la figure 32. Médiocre.

Remarques. — Les aldéhydes de la série grasse donnent des troncatures très inclinées à droite, plus que leurs alcools. Avec quelques-unes (priopionique, isobutylique, valérique), la courbe, après avoir marqué le coude droit, ne rejoint pas encore la courbe primitive aux limites de la figure. L'œnanthol commence, la molécule croissant, à montrer une tendance à former un palier, comme son alcool. Les coudes gauches ne sont pas aussi brusques qu'avec les alcools.

Les aldéhydes aromatiques donnent des troncatures plus arrondies et bien moins inclinées à droite. Le furfurol est intermédiaire entre les deux groupes.

La paraldéhyde donne un bel exemple de grande troncature peu arrondie et très inclinée à droite; l'acétal

se comporte comme une aldéhyde; le glyoxal se rapprocherait des alcools polyvalents.

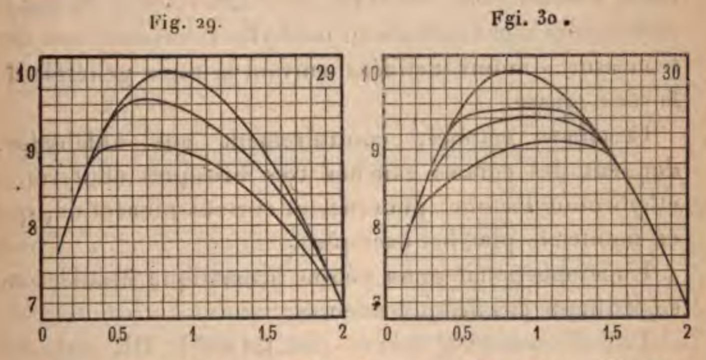
II. — Cétones; corps halogénés.

115. *Acétone* (M) (Tabl. III, *fig.* 29, 2e courbe). Maximum, 966. Troncature à coudes assez arrondis, très inclinée à droite.

116. *Butyrone* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 930. Troncature presque rectiligne, assez inclinée à droite, coude gauche très brusque ($0^{volt},02$), coude droit assez brusque.

117. *Acétylacétone* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 29, 1re courbe). Maximum, 908. Troncature arrondie, très inclinée à droite, se terminant à l'extrémité droite. Coude gauche assez brusque.

Fig. 29. Fgi. 30.



118. *Phorone* (sat.). Maximum, 913 environ. Troncature rectiligne, très peu inclinée à droite, coude gauche brusque. Viscosité, peu de précision.

119. *Diéthylcétone* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 913. Grande troncature presque rectiligne, très inclinée à droite, coude gauche brusque. Ressemble à la figure 28, mais un peu plus arrondie vers la gauche.

120. *Pinacoline* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 924. Analogue à la précédente, mais le coude droit, assez

brusque, est plus haut (vers 790), et non à l'extrémité. Coude gauche extrêmement brusque (moins de $0^{volt},01$).

121. *Méthyléthylcétone* (M) (Tabl. III). Maximum, 925. Analogue à la diéthylcétone.

122. *Méthylhexylcétone* (sat.). Maximum, 935 environ. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite. Viscosité, peu de précision.

123. *Éthylisobutylcétone* (sat.). Maximum, 920 environ. Troncature un peu arrondie, modérément inclinée à droite, coudes brusques. Mesures difficiles.

124. *Acétophénone* (sat.). Maximum, 891. Grande troncature, un peu arrondie, inclinée à droite. Coudes assez brusques. Peu de précision.

Remarques. — Les cétones ont des troncatures inclinées à droite. Cette inclinaison est le plus souvent forte, comme pour les aldéhydes. Les cétones de poids moléculaire élevé (phorone, méthylhexylcétone) ont des troncatures moins inclinées, suivant la règle générale de la série grasse.

Certaines cétones, contrairement aux aldéhydes, donnent des coudes gauches très brusques (butyrone, éthylisobutylcétone, phorone, et surtout pinacoline, qui en montre le plus bel exemple).

L'acétophénone, seule cétone aromatique étudiée, ne se distingue pas des précédentes.

125. *Bromure d'éthyle* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 30, 2e courbe). Maximum, 940. Troncature un peu arrondie, un peu inclinée à gauche. Coude droit assez marqué.

126. *Iodure d'éthyle* (sat.) (*fig.* 30, 1re courbe). Maximum, 909. Troncature plus inclinée à gauche que la précédente, coude droit assez brusque. Viscosité.

127. *Hydrate de chloral* (M). Courbe incomplète du côté droit, le maximum n'est pas atteint. La forme générale paraît se rapprocher de la courbe précédente.

128. *Hydrate de chloral butylénique* (sat.) (Tabl. III).

Maximum, 915. Troncature un peu arrondie, un peu inclinée à gauche; malgré cela le coude gauche est plus brusque que le droit.

129. *Chloroforme* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 30, 3e courbe). Maximum, 953. Troncature presque rectiligne, très peu inclinée à gauche, le coude droit plus arrondi que le gauche.

Remarques. — Les dérivés halogénés donnent des troncatures un peu inclinées à gauche, assez arrondies en général. Ainsi la substitution à H de Cl, Br ou I tend à donner à la courbe la dissymétrie phénolique.

CHAPITRE VI.

I. — Acides de la série grasse.

130. *Acide acétique* (env. 2M) (Tabl. III). Maximum, 973. Troncature très arrondie, symétrique.

131. *Acide monochloracétique* (M) (Tabl. III). Maximum, 944. Troncature très arrondie, partant de l'extrémité gauche; la courbe est incomplète à droite. La troncature dans son ensemble est inclinée à gauche.

Fig. 31.

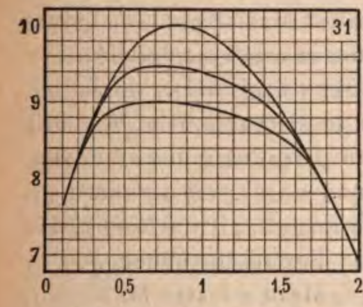
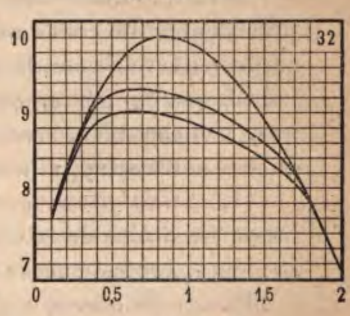


Fig. 32.



132. *Acide propionique* (env. M) (Tabl. III, *fig.* 31, 2e courbe). Maximum, 947. Troncature assez arrondie, inclinée à droite, coudes arrondis.

133. *Acide butyrique normal* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 31,

1[re] courbe). Maximum, 901. Analogue à la courbe précédente, la troncature est moins arrondie.

134. *Acide isovalérianique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 905. Troncature aplatie, très peu inclinée à droite. Manque l'extrémité gauche de la courbe.

135. *Acide caproïque normal* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 904. Troncature très peu arrondie, très peu inclinée à droite. Coude gauche plus arrondi que le droit.

136. *Acide heptylique normal* (sat.). Maximum, 909 environ. Troncature rectiligne, légèrement inclinée à droite. Coude gauche brusque. Forte viscosité; peu précis.

137. *Acide crotonique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 924. Troncature assez arrondie, un peu inclinée à droite. Analogue à la 1[re] courbe, figure 31, mais un peu plus arrondie.

138. *Acide lactique* (env. M) (Tabl. III, *fig*. 32, 2[e] courbe). Maximum, 932. Troncature analogue aux précédentes, mais plus inclinée à droite.

139. *Acide oxybutyrique* α (sat.) (Tabl. III, *fig*. 32, 1[re] courbe). Maximum, 902. Troncature analogue aux précédentes. Le coude gauche est plus arrondi, et le raccordement avec la courbe primitive se fait bien plus bas.

140. *Acide glycérique* (M) (Tabl. III). Maximum, 970. Courbe bien arrondie; la dépression ne s'annule qu'aux extrémités; elle est un peu plus grande à droite.

141. *Acide pyruvique* (non dosé). Maximum, 944. La partie droite de la courbe manque, il y a électrolyse. La dépression est encore de 6 à l'extrémité gauche.

142. *Acide oxalique* [1] ($\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 998. La dépression est sensiblement nulle à droite, où la

---

(1) Pour l'acide oxalique et quelques autres, on a déjà examiné dans la première partie les solutions dans l'eau pure.

courbe a même une légère tendance à passer de l'autre côté de la courbe primitive. A gauche, la dépression, toujours petite, diminue lentement jusqu'à l'extrémité.

143. *Acide malonique* (M) (Tabl. III). Maximum, 974. Troncature très arrondie, inclinée à gauche.

144. *Acide pyrotartrique* (non dosé) (Tabl. III). Maximum, 940. Troncature très arrondie, légèrement inclinée à droite.

145. *Acide subérique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 955. Analogue au précédent. L'extrémité gauche manque.

146. *Acide sébacique* (sat.). Maximum, 955. Troncature rectiligne, horizontale, les deux coudes égaux, un peu brusques. Forte viscosité, peu de précision.

147. *Acide fumarique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 979. Troncature peu arrondie, très inclinée à gauche. Manque l'extrémité droite, électrolyse.

148. *Acide citraconique* (200^{g}). Maximum, 922. Dépression encore notable (22) à l'extrémité gauche. Le maximum est de $0^{volt},1$ à droite de celui de la courbe primitive. Il manque toute la partie droite, électrolyse.

149. *Acide malique* (M) (Tabl. III). Maximum, 970. Courbe très arrondie, pas de coude visible. La dépression est plus grande à gauche, s'annule à l'extrémité droite.

150. *Acide tartrique* (M) (Tabl. III). Maximum, 975. Courbe arrondie, pas de minimum de la dérivée seconde. La dépression est encore de 12 à l'extrémité gauche, tandis qu'à droite la courbe sort légèrement de la courbe primitive.

151. *Acide mucique* (sat.). Maximum, 996. Dépression très petite, un peu plus grande à gauche.

152. *Acide aconitique* (non dosé). Maximum, 945. Dépression sensible à gauche jusqu'à l'extrémité. Le maximum est de $0^{volt},1$ à droite de celui de la courbe primitive. La partie droite manque, électrolyse.

153. *Acide citrique* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III). Maximum, 983.

Troncature bien arrondie, symétrique; pas de coude sensible.

Remarques. — Dans la série grasse, les acides monobasiques saturés donnent des troncatures un peu inclinées à droite, un peu moins inclinées en général que les alcools correspondants, beaucoup moins que les aldéhydes et les cétones. Les coudes ne sont pas brusques, sauf peut-être pour l'acide heptylique. L'acide monochloracétique donne une courbe très arrondie et un peu inclinée à gauche, ce qui est d'accord avec ce que nous avons vu plus haut sur l'effet de la substitution de Cl à H.

L'acide crotonique se comporte comme les précédents.

Les acides lactiques, α-oxybutyrique donnent aussi des troncatures inclinées à droite et des coudes arrondis.

Les acides glycérique, pyrotartrique, citrique donnent des troncatures très arrondies et à peu près symétriques.

Les acides oxalique, malonique, fumarique, malique, tartrique, aconitique donnent des troncatures très arrondies, plus ou moins inclinées à gauche.

II. — Acides a fonction amine.

154. *Taurine* (M) (Tabl. III). Maximum, 992. Courbe du type dit *uniforme* de la figure 5; cependant la dépression est deux ou trois fois plus grande à gauche qu'à droite; elle ne montre aucune tendance à s'annuler vers les extrémités de la courbe.

155. *Glycocolle* (M) (Tabl. III). Maximum, 999. La dépression est partout très petite et d'intensité constante, sauf vers l'extrémité gauche où elle augmente un peu.

156. *Sarcosine* (M) (Tabl. III). Maximum, 993. Dépression sensiblement constante.

157. *Bétaïne* (M). Maximum, 988. La dépression est ici un peu plus grande à droite qu'à gauche, mais la moitié de la partie gauche de la courbe manque.

158. *Alanine* (M) (Tabl. III, *fig.* 5). Maximum, 994. Dépression sensiblement constante.

159. *Leucine* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 967. Courbe arrondie, la dépression s'annule à l'extrémité droite et devient petite à l'autre extrémité. Ce corps fait donc exception dans ce groupe.

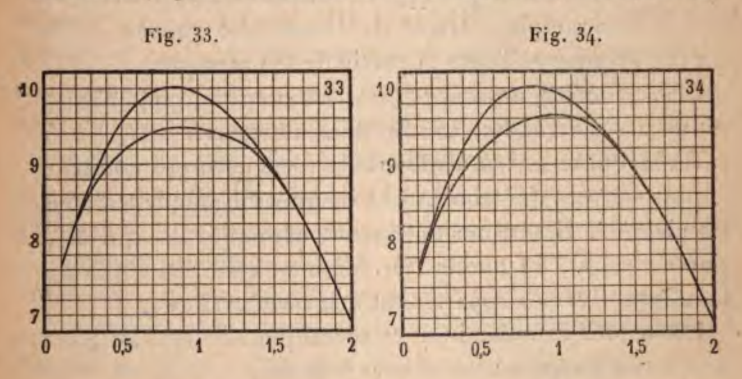
160. *Asparagine* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 995. Dépression à peu près constante.

Remarques. — Les acides à fonction amine se distinguent tout d'abord par leur faible activité; même en solutions concentrées, la dépression est très petite. Ce sont les corps organiques les moins actifs, eu égard surtout à leur poids moléculaire. Ils réalisent plus ou moins exactement le type *uniforme*, où la dépression est constante, et surtout ne montre pas de tendance à s'annuler aux extrémités. La leucine toutefois fait exception pour ce dernier point.

III. — Acides de la série cyclique.

161. *Acide benzoïque* ($\frac{1}{100}$M) (Tabl. III, *fig.* 33). Maximum, 948. Troncature très arrondie, descendant

Fig. 33. Fig. 34.



à gauche jusqu'à l'extrémité. Coude gauche insensible, coude droit à peine indiqué.

162. *Acide paratoluylique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 969. Troncature peu arrondie, inclinée à gauche; coude droit plus marqué, assez arrondi.

163. *Acide anisique* (sat.). Maximum, 978. Troncature bien arrondie, assez inclinée à gauche; coudes insensibles.

164. *Acide orthophtalique* ($\frac{1}{100}$M) (Tabl. III, *fig.* 34). Maximum, 965. Troncature assez arrondie, très inclinée à gauche, finissant à peine à l'extrémité gauche. Coudes insensibles.

165. *Acide camphorique* ($\frac{1}{100}$M). Maximum, 941. Troncature presque rectiligne, légèrement inclinée à droite; coudes assez brusques. Viscosité, mesures difficiles.

166. *Acide pyromucique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 925. Troncature très arrondie, finissant à peine à l'extrémité de la courbe à gauche. Analogue à la figure 6.

167. *Acide picolique* (sat.). Maximum, 940 environ. Mesures incomplètes et très difficiles.

168. *Le même* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 964 environ. Même observation.

169. *Acide nicotique* ($\frac{1}{10}$M). Maximum, 949. Troncature bien arrondie, partant de l'extrémité gauche de la courbe primitive. Toute la partie droite manque.

170. *Acide cyanurique* (sat.). Maximum, 984. Troncature assez arrondie, très inclinée à gauche.

Remarques. — Les acides de la série cyclique donnent le plus souvent des troncatures inclinées à gauche, comme les phénols. Ces troncatures sont arrondies, ce qui est, sinon général, du moins très fréquent chez les corps de fonctions diverses appartenant à la série cyclique.

Les acides camphorique et nicotique donnent au contraire des troncatures inclinées à droite.

Ce n'est qu'après l'étude d'un plus grand nombre d'acides qu'on pourra établir des groupements rationnels.

IV. — Lactones, amides.

171. *Valérolactone* (100g) (Tabl. III, *fig.* 35). Maximum, 901. Grande troncature un peu arrondie, très inclinée à droite, où elle n'atteint pas encore la courbe primitive dans les limites des mesures. Coude gauche bien marqué, pas très brusque.

172. *Coumarine* (sat.). Maximum, 902. Troncature ressemblant à la précédente, mais un peu moins inclinée, faisant sa jonction vers l'extrémité droite de la courbe primitive. Viscosité, précision médiocre.

Fig. 35.

Fig. 36.

173. *Formamide* (M) (Tabl. III). Maximum, 991. La dépression, partout très petite, ne s'annule à droite qu'à l'extrémité; elle est moindre à gauche.

174. *Acétamide* (M) (Tabl. III). Maximum, 978. La dépression, du côté droit, va en diminuant jusqu'à l'extrémité, où elle est nulle; elle décroît plus vite du côté gauche. Courbe très arrondie.

175. *Propionamide* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 3). Maximum, 932. Troncature fortement arrondie, très inclinée à droite, ne rejoint pas tout à fait la courbe primitive.

176. *Oxamide* (sat.). Presque insoluble, dépression 2 au plus.

177. *Butyramide normal* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 36, 1re courbe). Maximum, 920. Troncature largement arrondie, se terminant juste à l'extrémité droite de la courbe.

178. *Le même* ($\frac{1}{10}$M) (*fig.* 36, 2e courbe). Maximum, 979. Mêmes caractères moins accentués.

179. *Benzamide* (sat.). Maximum, 912. Troncature assez arrondie, presque symétrique. Mesures peu précises.

180. *Acétanilide* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 915. Troncature bien arrondie, symétrique; ne rejoint pourtant pas tout à fait la courbe primitive à gauche.

Remarques. — Les deux lactones étudiés donnent de grandes troncatures très inclinées à droite.

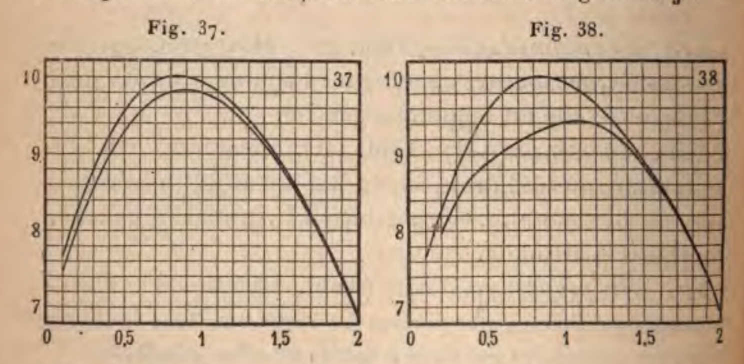
Les amides de la série grasse donnent des troncatures largement arrondies, sans coudes bien sensibles, fortement inclinées à droite.

Les deux amides aromatiques étudiés donnent des troncatures arrondies et presque symétriques.

V. — Groupe de l'urée.

181. *Urée* (M) (Tabl. III, *fig.* 37). Maximum, 984. La dépression est sensiblement constante à gauche jus-

Fig. 37. Fig. 38.



qu'au bout de la courbe; elle diminue à droite sans s'annuler cependant.

182. *Biuret* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 38). Maximum, 943. Troncature très inclinée à gauche, presque rectiligne en son milieu. Le coude droit est très arrondi; après le coude gauche, qui est assez net, la courbe demeure à quelque distance de la courbe primitive.

183. *Uréthane* (M) (Tabl. III). Maximum, 933. Troncature inclinée à droite, assez arrondie, coude gauche assez brusque. Analogue à la première courbe (*fig.* 15).

184. *Méthylurée* (non dosé) (Tabl. III). Maximum, 956. Courbe très arrondie sans troncature. La dépression est encore de 20 à l'extrémité droite, moitié moindre à l'extrémité gauche.

185. *Acide parabanique* (M) (Tabl. III). Maximum, 974. Troncature très arrondie, sans coudes sensibles, fortement inclinée à gauche. La dépression à l'extrémité gauche est encore d'environ 20, tandis qu'à droite elle est insensible jusqu'à une grande hauteur.

186. *Allantoïne* (sat.). Maximum, 990. Troncature très arrondie, pas de coudes sensibles, un peu inclinée à gauche.

187. *Hypoxanthine* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 950. Troncature très arrondie, un peu inclinée à gauche.

Remarques. — Le groupe de l'urée montre des courbes assez variées. L'urée, le biuret, l'acide parabanique donnent des courbes où la dépression est plus grande à gauche, et ne s'annule pas à l'extrémité gauche de la courbe. L'uréthane donne une troncature inclinée à droite, ressemblant à beaucoup de celles que nous avons déjà vues [1]. L'hypoxanthine la méthylurée donnent des courbes à dissymétrie peu marquée.

---

[1] Il en est de même pour la caféine, qui sera étudiée avec les bases.

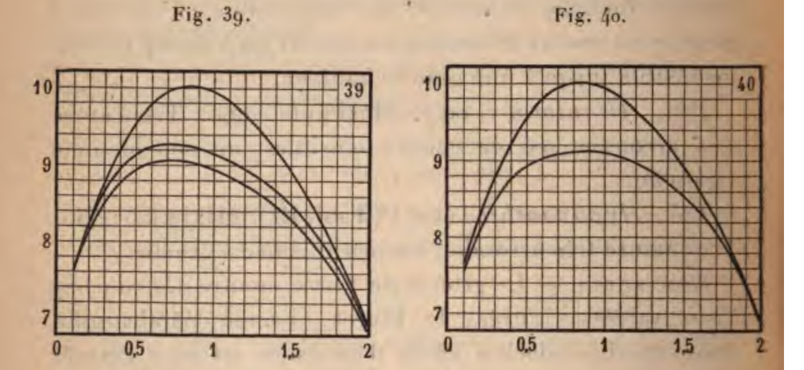
VI. — Glucosides.

188. *Amygdaline* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III, *fig.* 39, 1re courbe). Maximum, 906. Troncature bien arrondie, partant de l'extrémité gauche de la courbe, et ne rejoignant pas tout à fait l'extrémité droite; inclinée à droite: coude gauche bien marqué, mais très arrondi.

189. *Le même* ($\frac{1}{100}$M) (*fig.* 39, 2e courbe). Maximum, 927. Forme analogue. La dépression est à peine plus petite qu'avec une concentration 10 fois plus grande.

190. *Le même* ($\frac{1}{1000}$M). Maximum, 975. Forte viscosité.

Fig. 39. Fig. 40.



191. *Salicine* ($\frac{1}{10}$M) (Tabl. III, *fig.* 40). Maximum, 912. Troncature bien arrondie, presque symétrique; dépression encore notable à l'extrémité gauche.

192. *Esculine* (sat.). Maximum, 920. Troncature inclinée à gauche, coude droit bien marqué. Viscosité, un peu d'incertitude.

Remarque. — Ces trois glucosides donnent des courbes appartenant à trois types tout différents. L'amygdaline est un des corps organiques les plus actifs.

CHAPITRE VII.

DE LA POSITION DES COURBES SUR L'AXE DES ABSCISSES.

Nous remettrons après l'étude des bases et de leurs sels les réflexions d'ordre théorique que suggèrent ces expériences. Il est cependant un point que nous devons aborder ici, comme nous l'avons déjà fait dans la première Partie pour les composés minéraux ([1]).

La variable essentielle dont dépendent les forces électrocapillaires est l'excès Δ du potentiel du ménisque mercuriel sur celui de l'électrolyte où il est immergé. Appelons courbe électrocapillaire *théorique* celle qui serait tracée en prenant pour abscisse Δ. Nous connaissons seulement l'excès V du potentiel du ménisque sur celui du large mercure, et nous avons la relation

$$\Delta = V + C,$$

C étant une constante inconnue. La courbe expérimentale a pour abscisse V; par suite, tout en étant identique de forme avec la courbe théorique, elle en diffère par sa position sur l'axe des abscisses.

Appelons L_1 la solution primitive, L_2 la solution modifiée par l'addition du corps organique, et L_0 le liquide où est immergé le large mercure. Si les différences de potentiel au contact $L_0 \mid L_1$ et $L_0 \mid L_2$ sont égales, la constante C aura la même valeur pour la solution primitive et la solution modifiée. Les relations de position des deux courbes expérimentales seront donc les mêmes que celles des deux courbes théoriques.

Si, au contraire, $L_0 \mid L_1$ est différent de $L_0 \mid L_2$, les relations de position des deux courbes expérimentales ne

---

([1]) Première Partie, Chapitre I, VI et VIII.

seront plus celles des deux courbes théoriques; ce sera comme si l'une de ces dernières avait éprouvé une translation parallèle aux abscisses.

Ce dernier cas paraît être celui de quelques acides (oxalique, tartrique, etc.), pour lesquels nous avons vu que la courbe modifiée sort quelque peu à droite de la courbe primitive, d'une quantité de l'ordre de $0^{volt},01$, au lieu d'être tout entière comprise dans son intérieur, comme pour les corps organiques neutres.

On constate, en effet, une translation de même sens et à peu près égale, si l'on ajoute à la solution primitive une petite quantité d'un acide minéral, telle que la teneur en ions H soit la même qu'avec l'acide organique.

A part cette exception, d'ailleurs minime, il paraît très vraisemblable que l'égalité de $L_0 | L_1$ et de $L_0 | L_2$ est réalisée à une suffisante approximation, surtout quand la solution modifiée ne contient qu'une petite quantité de matière organique. Il ne semble pas, en effet, que la présence d'un peu d'alcool ou de sucre doive modifier considérablement la vitesse de diffusion des ions, comme il le faudrait pour produire des écarts sensibles, c'est-à-dire supérieurs à 1 ou 2 millivolts.

L'expérience montre, en outre, que, dans beaucoup de cas, la courbe modifiée dérive de la courbe primitive par une troncature appliquée au sommet, laissant intactes les parties inférieures des deux branches de la courbe ou d'une seule. Ce fait s'explique de lui-même si l'on admet : 1° que l'égalité considérée a lieu; 2° que les deux courbes théoriques coïncident partiellement, c'est-à-dire que la matière organique n'agit pas sur les forces électrocapillaires pour certaines valeurs de Δ.

Si, au contraire, l'égalité considérée n'avait pas lieu, la coïncidence des deux courbes expérimentales exigerait que les deux courbes théoriques fussent différentes, et que cette différence fût compensée par la translation de

l'une d'elles. Cette coïncidence serait, en quelque sorte, un accident fortuit.

De plus, en changeant L_0, on devrait alors voir cesser la coïncidence, à moins que la différence de $L_0 | L_1$ et de $L_0 | L_2$ ne fût indépendante de L_0 sans être nulle [1]. Or la coïncidence persiste, comme je l'ai constaté en prenant pour L_0 une solution normale de KCl avec du calomel. Enfin on ne comprendrait pas non plus pourquoi la coïncidence persiste si l'on change la solution primitive, comme nous l'avons vu au Chapitre II. Ce serait, semble-t-il, trop de rencontres fortuites.

On doit donc admettre que les relations de position des deux courbes expérimentales sont les mêmes que celles des deux courbes théoriques. Nous l'avions déjà admis pour les composés minéraux [2], en vertu du même raisonnement, qu'il m'a paru utile de reprendre ici avec plus de développements.

Nous avons vu, au cours de cette deuxième Partie, que l'abscisse du maximum de la courbe modifiée diffère, en général, de celle du maximum de la courbe primitive d'une quantité importante, qui atteint souvent plusieurs dixièmes de volt. Ces deux abscisses ne peuvent donc satisfaire toutes deux à la condition $\Delta = 0$. Ainsi, en général, il n'est pas vrai que le maximum de la courbe électrocapillaire soit le point où le mercure est au potentiel de l'électrolyte, remarque déjà faite pour les composés minéraux [3]. Cette relation, longtemps admise d'après Helmholtz, et qui a servi de base à bien des déterminations physico-chimiques devenues classiques, doit être regardée comme inconciliable avec cet ensemble de faits d'expérience.

---

(1) Ce serait la loi de Volta, qui n'a pas lieu en général avec les électrolytes.

(2) Ire Partie, Chap. VIII.

(3) *Comptes rendus*, 1er février 1892, et 1re Partie de ce travail, Chap. VI et VIII.

TABLEAU III.

V.	Triméthyléthylène (sat.).	Alcool méthylique (M).	Alcool éthylique (M).	Alcool propylique normal (M).	Alcool isopropylique (M).	Alcool butylique normal ($\frac{1}{10}$ M).
0,1.....	»	764,3	758,4	761,5	763,2	764,3
0,2.....	»	827,2	822,5	825,0	826,6	827,4
0,3.....	»	»	875,1	878,0	878,9	879,9
0,4.....	922,9	919,7	917,7	916,4	920,0	921,8
0,5.....	955,8	»	949,3	927,4	947,2	951,6
0,6.....	975,9	974,2	969,1	928,7	951,5	956,4
0,7.....	979,7	»	977,3	928,1	949,6	957,2
0,8.....	979,2	993,9	978,5	925,0	945,1	955,3
0,9.....	»	»	974,5	920,7	940,1	951,4
1	973,1	986,4	967,7	914,7	934,5	946,8
1,1.....	»	»	957,9	907,8	926,1	940,2
1,2.....	958,7	959,6	945,1	899,1	916,3	931,5
1,3.....	»	»	929,2	889,0	902,9	920,9
1,4.....	918,6	916,1	909,3	876,7	889,3	907,1
1,5.....	»	»	885,2	861,1	872,3	886,2
1,6.....	860,0	857,5	856,7	843,0	849,3	857,4
1,7....	»	»	823,1	816,4	819,1	822,7
1,8.....	784,5	783,3	785,1	781,0	782,2	783,4
1,9.....	740,8	739,8	742,3	738,4	739,7	739,5
2	»	691,5	695,1	691,1	692,2	691,8
	C	C	F	A	C	A

TABLEAU III (suite).

V.	Alcool butylique secondaire ($\frac{1}{10}$ M).	Alcool butylique tertiaire ($\frac{1}{10}$ M).	Alcool isobutylique ($\frac{1}{10}$ M).	Alcool amylique tertiaire ($\frac{1}{10}$ M).	Alcool heptylique normal (sat.).	Alcool allylique (M).
0,1.....	765,7	765,6	762,6	765,9	766,3	763,5
0,2.....	828,7	828,5	825,8	828,7	829,2	824,8
0,3.....	880,7	880,7	878,1	880,8	881,4	876,0
0,4.....	922,5	922,8	921,3	922,9	922,1	914,4
0,5.....	954,3	955,3	952,7	948,9	921,3	936,0
0,6.....	969,5	977,2	965,6	947,9	923,5	943,2
0,7.....	968,6	982,2	967,5	945,5	923,3	944,7
0,8....	965,5	979,0	965,5	942,1	922,9	943,6
0,9.....	960,9	974,5	962,3	938,1	924,9	940,2
1	954,9	967,8	958,1	933,8	922,9	934,3
1,1.....	948,2	959,9	951,4	926,3	922,9	926,8
1,2.....	937,8	950,3	943,7	918,6	920,5	917,0
1,3.....	926,9	936,5	932,6	910,1	917,3	905,8
1,4.....	910,6	915,9	914,8	899,4	910,9	891,1
1,5.....	887,1	889,5	889,9	885,2	887,8	872,3
1,6.....	857,3	858,4	860,2	857,3	858,7	848,6
1,7.....	822,4	823,1	825,2	822,9	823,6	817,7
1,8.....	783,2	783,2	786,1	783,8	784,1	780,8
1,9. ...	740,0	739,3	742,1	740,3	740,4	738,8
2	»	»	»	»	»	»
	C	C	D	C	C	A

TABLEAU III (suite).

V.	Alcool benzylique (sat.).	Alcool anisique (sat.).	Gylcol éthylénique (M).	Glycol isobutylénique (M).	Pinacone (hydrate) (sat.).	Hydrate de terpine (sat.).
0,1.....	756,6	758,8	»	762,9	762,8	764,6
0,2.....	812,6	813,4	823,9	825,4	826,3	»
0,3.....	848,1	843,1	»	876,2	879,0	921,4
0,4.....	861,8	856,1	917,4	915,5	920,1	932,2
0,5.....	868,5	861,8	»	933,3	951,0	945,1
0,6.....	891,9	864,6	970,1	941,3	957,4	944,0
0,7.....	873,3	866,5	»	941,9	956,6	942,1
0,8.....	872,9	867,3	985,4	940,5	953,1	»
0,9.....	871,3	866,6	»	936,3	947,7	932,8
1	868,2	863,7	976,9	931,3	941,2	»
1,1.....	863,4	858,9	»	924,1	933,0	920,5
1,2.....	857,5	852,9	950,9	914,1	924,2	»
1,3.....	850,0	844,7	»	902,2	912,9	902,8
1,4.....	841,1	834,4	910,0	888,0	899,8	»
1,5.....	831,0	821,7	»	870,3	882,6	880,8
1,6.....	818,1	807,0	854,2	847,1	855,1	»
1,7.....	803,3	790,1	»	817,2	822,2	822,2
1,8.....	778,7	767,8	781,8	781,3	783,4	»
1,9.....	739,6	737,8	»	739,4	739,7	739,7
2	691,6	692,8	693,1	691,9	691,6	»
	E	E	D	C	A	A

Tableau III (suite).

V.	Glycérine (M).	Érythrite (M).	Mannite ($\frac{1}{10}$ M).	Dulcite ($\frac{1}{10}$ M).	Perséite ($\frac{1}{10}$ M).	Quercite ($\frac{1}{10}$ M).
0,1.....	758,1	759,0	764,0	762,1	761,2	765,0
0,2.....	821,1	820,2	825,8	823,9	823,8	826,9
0,3.....	872,1	870,2	877,1	875,0	874,4	877,7
0,4.....	912,7	909,7	918,6	916,8	916,0	918,8
0,5.....	942,9	939,5	950,6	949,3	948,6	951,1
0,6.....	963,3	959,6	973,6	972,6	971,6	974,1
0,7.....	974,5	971,8	987,4	986,9	985,7	988,3
0,8.....	979,4	977,7	994,0	993,5	992,3	994,9
0,9.....	979,0	977,8	994,0	993,8	992,1	995,1
1	973,5	972,9	988,1	988,4	987,2	989,3
1,1.....	963,3	963,0	977,3	977,7	977,0	978,5
1,2.....	948,6	948,6	961,9	962,1	961,6	962,6
1,3.....	930,2	929,9	941,9	942,1	942,1	942,6
1,4.....	907,6	907,1	917,9	918,3	917,9	»
1,5.....	881,3	880,5	889,7	890,2	889,8	890,5
1,6.....	851,4	850,0	857,8	858,3	858,1	»
1,7.....	817,5	815,6	822,1	823,0	822,1	822,8
1,8.....	779,4	777,4	782,3	783,5	782,5	»
1,9.....	737,1	735,0	738,7	740,0	739,3	739,9
2	690,9	688,3	691,3	692,6	691,1	»
	F	B	C	B	C	C

TABLEAU III (suite).

V.	Inosite ($\frac{1}{10}$ M).	Xylose (M).	Glucose (M).	Galactose ($\frac{1}{10}$ M).	Saccharose (M).	Lactose (sat.).
0,1.....	»	756,1	754,3	765,0	751,5	758,7
0,2.....	822,3	817,3	814,2	826,4	810,3	816,2
0,3.....	»	»	»	877,1	856,7	862,3
0,4.....	919,0	902,9	899,9	917,4	892,0	897,6
0,5.....	»	»	»	947,7	917,2	922,5
0,6.....	972,9	948,3	947,2	968,5	932,8	936,9
0,7.....	»	»	»	980,3	941,8	945,3
0,8.....	993,2	962,8	965,1	985,3	945,5	948,0
0,9.....	»	»	»	984,8	944,9	946,8
1.......	989,0	959,6	961,6	980,3	941,0	941,1
1,1.....	»	»	»	970,9	933,2	931,9
1,2.....	963,1	943,0	941,6	956,5	922,5	919,5
1,3.....	»	»	»	937,5	908,0	902,6
1,4.....	918,8	907,0	904,1	913,6	890,4	882,0
1,5.....	»	»	»	886,2	868,7	857,7
1,6.....	859,0	853,2	849,4	855,0	842,2	829,4
1,7.....	»	»	»	819,6	811,5	797,6
1,8.....	783,7	781,7	777,9	780,4	775,8	761,3
1,9.....	»	»	»	737,2	734,8	720,9
2.......	692,0	»	690,5	689,9	689,7	676,2
2,1.....	»	»	»	»	»	626,7
2,2.....	»	»	»	»	»	572,3
2,3.....	»	»	»	»	»	512,8
2,4.....	»	»	»	»	»	448,6
	E	E	E	C	E	C

TABLEAU III (suite).

V.	Maltose ($\frac{1}{10}$ M).	Raffinose ($\frac{1}{10}$ M).	Dextrine ($\frac{1}{10}$ M).	Phénol ($\frac{1}{10}$ M).	Isobutylphénol (sat.).	Orthoxylénol (sat.).
0,1.....	762,9	763,4	747,1	745,7	759,8	758,2
0,2.....	823,5	824,3	804,6	797,1	820,2	809,1
0,3.....	»	872,1	850,3	834,7	861,8	841,5
0,4.....	905,8	907,4	883,4	862,1	872,3	862,8
0,5.....	»	930,2	905,5	882,3	882,2	877,0
0,6.....	943,9	942,6	918,3	896,0	891,9	888,3
0,7.....	»	948,4	926,9	905,2	894,7	895,9
0,8.....	954,5	949,6	930,6	909,7	906,3	902,3
0,9.....	»	947,4	»	913,2	908,9	903,0
1.......	951,4	942,0	927,6	913,9	912,5	905,9
1,1.....	»	933,5	»	912,8	918,6	906,3
1,2.....	934,3	921,6	911,6	910,1	923,4	898,3
1,3.....	»	906,5	»	904,5	926,7	891,2
1,4.....	902,6	888,2	881,0	895,6	916,0	888,8
1,5.....	»	866,0	»	881,3	891,9	882,7
1,6.....	849,6	840,5	834,9	857,1	861,6	858,1
1,7.....	»	810,4	»	823,8	826,1	825,9
1,8.....	779,1	775,1	772,8	785,2	787,1	787,5
1,9.....	»	735,4	»	742,0	744,9	»
2.......	690,0	689,5	691,8	694,4	»	»
	C	C	E	E	D	D

TABLEAU III (suite).

V.	Naphtol β (sat.).	Pyrocatéchine ($\frac{1}{10}$ M).	Résorcine ($\frac{1}{10}$ M).	Hydroquinone ($\frac{1}{10}$ M).	Orcine (M).	Dioxynaphtaline (sat.).
0,1.....	»	724,4	716,4	731,2	669,3	»
0,2.....	783,3	774,7	765,0	776,8	715,3	»
0,3.....	»	815,6	805,7	815,6	753,5	711,3
0,4.....	844,4	849,6	840,0	848,7	785,3	749,2
0,5.....	»	877,1	867,8	875,9	811,0	790,4
0,6.....	872,8	898,0	890,0	898,1	831,7	813,1
0,7.....	»	913,1	907,2	914,5	849,4	833,0
0,8.....	888,3	922,9	919,2	926,3	862,4	845,3
0,9.....	»	928,8	926,7	933,8	871,7	857,1
1.......	899,3	931,6	931,2	937,3	876,9	861,6
1,1.....	»	931,0	931,6	937,1	879,0	865,2
1,2.....	903,9	926,7	927,9	932,8	878,4	867,5
1,3.....	»	917,8	919,4	923,4	874,7	865,6
1,4.....	899,3	904,4	905,6	908,2	867,6	861,1
1,5.....	»	884,2	885,1	886,3	857,2	853,3
1,6.....	857,2	856,5	857,2	857,4	841,2	839,8
1,7.....	»	822,6	824,5	824,5	817,0	819,0
1,8.....	783,0	783,6	783,6	783,4	782,3	786,1
1,9.....	»	740,1	740,1	739,8	740,0	745,4
2.......	690,8	692,2	692,6	692,2	692,4	»
	C	C	C	C	A	D

TABLEAU III (suite).

V.	Pyrogallol (M.).	Alcool coniférylique (sat.).	Saligénine (sat.).	Aldéhyde paraoxybenzoïque (sat.).	Aldéhyde protocatéchique (sat.).	Vanilline ($\frac{1}{100}$ M).
0,1.....	665,1	741,3	726,3	761,7	»	762,0
0,2.....	711,5	786,8	772,4	811,2	770,0	819,4
0,3.....	755,8	»	806,9	841,5	804,9	856,0
0,4.....	793,8	842,1	831,6	863,3	832,2	878,4
0,5.....	826,0	»	849,2	878,1	851,8	893,6
0,6.....	852,0	867,8	861,4	890,2	867,7	904,7
0,7.....	872,5	872,1	869,1	898,2	878,3	912,4
0,8.....	887,6	878,1	872,8	904,3	885,8	917,8
0,9.....	897,7	880,6	874,4	907,1	890,4	920,2
1.......	903,6	879,3	874,1	908,3	893,6	921,1
1,1.....	905,5	874,6	871,9	906,1	892,5	920,0
1,2.....	903,1	868,1	867.3	901,1	889,2	913,8
1,3.....	896,0	»	861,1	893,4	881,7	906,2
1,4.....	884,1	851,0	851,7	882,6	873,5	897,1
1,5.....	867,0	»	840,8	866,9	860,4	879,2
1,6.....	844,5	825,8	825,4	846,3	841,4	853,8
1,7.....	815,4	»	806,2	819,5	819,3	822,9
1,8.....	780,0	781,3	777,9	782,7	784,6	784,4
1,9.....	738,7	»	737,8	739,5	742,3	740,5
2.......	691,8	693,5	691,0	692,0	»	692,9
	C	E	C	C	E	B

TABLEAU III (suite).

V.	Acide paraoxybenzoïque (sat.).	Tyrosine (sat.).	Acide protocatéchique (sat.).	Acide vanillique (sat.).	Acide gallique (sat.).	Orthocrésol (sat.).
0,1.....	738,7	»	699,1	737,7	»	744,2
0,2.....	789,9	824,3	751,9	»	727,4	772,0
0,3.....	825,7	»	790,7	819,5	767,6	797,6
0,4.....	»	905,0	822,4	»	802,4	819,9
0,5.....	875,7	»	849,5	865,2	832,0	836,4
0,6.....	»	946,4	870,4	»	857,4	848,3
0,7.....	908,6	»	889,0	894,3	878,5	857,0
0,8.....	»	970,6	903,2	»	895,7	862,7
0,9.....	928,2	»	913,2	910,6	907,9	865,8
1.......	»	971,2	921,0	»	916,2	866,6
1,1.....	931,5	»	923,1	912,1	920,1	865,8
1,2.....	»	957,9	921,5	»	919,2	865,3
1,3.....	921,5	»	914,7	904,1	912,6	862,0
1,4.....	908,0	918,2	902,9	»	900,9	856,0
1,5.....	887,5	»	884,1	878,4	882,5	849,0
1,6.....	»	858,9	857,7	855,6	856,0	839,7
1,7.....	825,0	»	824,5	»	822,2	819,2
1,8.....	»	783,4	786,5	785,8	783,2	782,6
1,9.....	741,6	»	742,4	»	739,9	739,6
2.......	»	692,3	696,4	»	692,0	691,9
	E	C	E	E	C	C

TABLEAU III (suite).

V.	Éther éthylique (sat.).	Anisol (sat.).	Phénétol (sat.).	Formiate d'éthyle (sat.).	Acétate d'éthyle (sat.).	Monochlorhydrine glycérique (M).
0,1.....	757,8	761,7	»	757,5	763,8	»
0,2.....	822,3	»	824,1	821,0	827,2	818,8
0,3.....	874,7	874,6	»	872,0	879,7	862,6
0,4.....	918,0	910,1	913,9	908,1	921,4	888,5
0,5.....	933,1	»	»	914,8	924,9	899,4
0,6.....	930,0	918,6	953,4	915,6	923,1	905,5
0,7.....	925,7	»	»	914,8	920,9	909,8
0,8.....	919,5	926,2	967,1	912,3	916,7	911,0
0,9.....	906,9	»	»	908,6	911,9	908,5
1	»	927,9	970,2	902,9	904,8	906,1
1,1.....	887,3	»	»	895,6	896,0	900,2
1,2.....	»	919,6	950,8	886,1	886,1	891,5
1,3.....	864,0	»	»	875,0	875,1	880,1
1,4.....	»	910,1	916,1	862,2	862,9	868,3
1,5.....	831,7	890,5	»	847,2	849,0	851,4
1,6.....	»	860,9	860,6	829,8	834,0	830,7
1,7.....	798,5	»	»	808,8	815,9	804,0
1,8.....	»	787,8	786,5	780,4	781,5	771,6
1,9.....	742,1	»	»	»	739,1	732,6
2	»	»	»	»	691,9	687,3
	D	D	E	C	C	C

TABLEAU III (suite).

V.	Pipéronal (sat.).	Acétonitrile.	Propionitrile (sat.).	Capronitrile (sat.).	Aldéhyde acétique (M).	Aldéhyde propionique (env. M).
0,1.....	764,1	754,0	767,0	761,0	759,9	764,0
0,2.....	826,8	»	830,1	»	823,5	827,4
0,3.....	872,8	873,0	881,0	877,0	875,9	879,1
0,4.....	883,3	916,0	921,5	920,8	918,1	919,1
0,5.....	892,9	940,9	924,8	931,4	949,7	928,7
0,6.....	892,0	946,6	926,7	932,6	970,6	930,3
0,7.....	»	»	»	931,4	978,0	928,5
0,8.....	895,0	946,3	922,7	927,9	977,2	922,9
0,9.....	»	»	»	925,5	971,2	916,5
1	891,1	933,8	908,2	915,3	960,8	908,9
1,1.....	»	»	»	911,1	948,0	899,2
1,2.....	878,6	909,6	884,1	900,7	933,0	888,9
1,3.....	»	»	»	893,6	916,7	876,6
1,4.....	857,7	875,6	851,0	885,7	898,9	862,8
1,5.....	845,6	»	»	873,2	876,5	846,3
1,6.....	830,2	831,6	810,7	853,8	851,8	824,5
1,7.....	817,3	»	»	»	817,5	793,8
1,8.....	781,4	775,2	764,6	787,1	779,9	759,0
1,9.....	739,5	»	736,0	»	740,8	729,6
2	692,2	692,4	»	»	»	»
	A	D	D	D	F	C

TABLEAU III (suite).

V.	Aldéhyde isobutylique (sat.).	Aldéhyde valérique (sat.).	Œnanthol (sat.).	Furfurol (sat.).	Paraldéhyde (sat.).	Glyoxal (M).
0,1.....	764,9	765,7	»	764,4	764,3	761,4
0,2.....	827,6	827,6	828,5	825,5	827,6	822,4
0,3.....	879,2	878,7	»	867,5	879,9	871,6
0,4.....	917,0	919,6	922,5	879,4	919,4	910,1
0,5.....	920,6	931,0	931,3	885,0	918,4	938,0
0,6.....	921,3	930,7	933,4	888,8	913,5	958,2
0,7.....	920,3	929,9	»	890,8	907,4	971,0
0,8.....	917,4	928,2	931,3	889,3	900,1	978,2
0,9.....	911,8	921,9	»	886,0	890,8	979,1
1	904,7	914,6	927,5	879,6	880,4	975,7
1,1.....	897,8	906,9	»	871,0	867,0	967,3
1,2.....	886,7	895,6	915,1	859,8	852,9	954,8
1,3.....	876,1	883,2	»	846,0	837,8	937,3
1,4.....	863,5	871,3	901,3	827,9	»	915,1
1,5.....	846,4	856,7	»	807,7	802,7	888,7
1,6.....	828,6	841,1	858,5	785,5	»	857,6
1,7.....	795,0	815,3	»	770,6	762,7	»
1,8.....	757,4	776,4	784,5	»	»	»
1,9.....	730,9	736,9	»	»	713,7	»
2	»	689,5	»	»	683,0	»
	C	C	B	C	C	C

TABLEAU III (suite).

V.	Acétal (sat.).	Acétone (M).	Butyrone (sat.).	Acétylacétone (sat.).	Diéthylcétone (sat.).	Pinacoline (sat.).
0,1.....	761,7	760,9	766,7	765,4	»	760,8
0,2.....	825,3	824,5	828,6	826,2	»	»
0,3.....	877,6	877,7	880,5	878,4	876,5	876,8
0,4.....	918,6	919,9	922,1	900,4	911,3	919,8
0,5.....	940,5	949,8	928,7	905,7	912,7	924,3
0,6.....	942,0	963,3	927,7	907,4	910,6	922,9
0,7.....	940,1	966,3	925,2	906,7	907,3	919,8
0,8.....	934,5	963,8	920,9	904,5	900,7	915,1
0,9.....	927,6	958,1	914,6	900,2	893,6	908,7
1	918,8	948,1	906,0	893,8	884,1	900,2
1,1.....	908,0	936,0	898,1	885,5	872,3	890,5
1,2.....	895,4	921,4	888,9	873,8	859,3	879,4
1,3.....	882,2	905,1	877,1	858,5	844,3	867,5
1,4.....	867,5	886,0	862,2	842,6	828,2	855,0
1,5.....	851,3	864,8	847,9	823,9	811,0	841,5
1,6.....	832,5	841,1	832,7	803,6	792,0	825,9
1,7.....	810,0	813,2	815,7	780,2	771,2	807,4
1,8.....	779,6	779,1	782,9	754,9	750,4	786,6
1,9.....	739,2	738,5	739,7	726,0	728,6	744,7
2	692,8	692,6	»	»	695,2	»
	C	B	C	C	D	D

TABLEAU III (suite).

V.	Méthyléthylcétone (M).	Bromure d'éthyle (sat.).	Chloral butylénique hydraté (sat.).	Chloroforme (sat.).	Acide acétique.	Acide monochloracétique (M).
0,1.....	762,4	»	765,0	»	765,7	761,7
0,2.....	825,9	»	824,3	»	827,8	818,6
0,3.....	880,9	867,1	862,5	»	877,9	860,7
0,4.....	919,4	895,9	878,1	922,1	916,3	891,9
0,5.....	925,2	915,4	889,2	»	943,2	912,3
0,6.....	925,4	927,0	897,7	947,5	960,2	926,2
0,7.....	923,6	»	905,3	»	969,2	935,6
0,8.....	917,6	937,9	909,5	951,8	973,0	941,5
0,9.....	910,2	»	914,4	»	972,4	944,0
1	898,1	941,8	914,5	953,2	968,0	943,1
1,1.....	885,5	»	911,8	»	959,9	939,5
1,2.....	871,6	934,8	910,7	947,0	948,4	932,3
1,3.....	855,7	»	909,0	»	932,4	921,4
1,4.....	840,5	913,8	899,1	916,0	911,9	906,2
1,5.....	820,3	»	885,3	»	886,7	886,1
1,6.....	799,6	858,5	859,1	857,9	857,1	»
1,7.....	778,4	»	824,5	»	822,7	»
1,8.....	755,1	785,1	785,2	783,2	784,3	»
1,9.....	729,9	»	»	»	741,6	»
2	695,3	»	»	»	»	»
	C	E	C	C	C	B

TABLEAU III (suite).

V.	Acide propionique (env. M).	Acide butyrique normal (sat.).	Acide isovalérianique (sat.).	Acide caproïque normal (sat.	Acide crotonique (sat.).	Acide lactique (env. M).
0,1.....	»	764,3	»	»	760,8	762,9
0,2.....	827,6	825,5	»	824,5	823,3	824,8
0,3.....	877,8	866,8	»	872,9	871,0	873,8
0,4.....	914,3	886,8	893,4	889,7	899,8	910,9
0,5.....	935,3	895,7	902,6	900,8	914,5	924,9
0,6.....	944,3	900,2	905,3	904,1	921,7	930,9
0,7.....	947,4	900,9	905,4	»	»	931,7
0,8.....	946,8	900,0	905,1	902,9	924,1	929,3
0,9.....	944,1	898,3	903,0	»	»	924,3
1.......	939,5	895,2	900,2	898,1	917,6	918,3
1,1.....	932,9	890,5	895,9	»	»	910,0
1,2.....	924,1	884,2	890,3	890,9	903,9	900,2
1,3.....	913,5	876,6	883,5	»	»	889,0
1,4.....	899,4	867,0	873,2	877,2	884,9	875,8
1,5.....	880,0	855,7	865,1	868,0	870,9	860,7
1,6.....	853,9	840,7	851,7	855,5	852,4	842,3
1,7.....	821,6	817,9	821,9	»	»	818,8
1,8.....	783,7	782,6	783,4	786,5	785,6	784,1
1,9.....	741,4	740,8	740,3	»	»	743,4
2.......	»	»	692,9	»	»	»
	C	C	C	E	E	C

TABLEAU III (suite).

V.	Acide oxybutyrique α (sat.).	Acide glycérique (M).	Acide oxalique ($\frac{1}{16}$ M).	Acide malonique (M).	Acide pyrotartrique.	Acide subérique (sat.).
0,1.....	760,1	763,4	763,1	763,3	758,7	»
0,2.....	821,1	825,0	825,1	823,2	»	»
0,3.....	862,8	874,8	875,2	871,0	867,8	»
0,4.....	886,7	913,1	915,0	907,8	900,7	906,6
0,5.....	898,0	941,0	946,7	934,1	921,0	»
0,6.....	901,4	958,4	970,4	952,2	932,6	946,6
0,7.....	»	967,2	987,5	964,8	938,5	»
0,8.....	899,0	970,0	996,7	971,8	940,4	955,3
0,9.....	»	968,1	998,3	974,2	939,2	»
1.......	888,8	962,7	992,8	971,8	935,2	949,2
1,1.....	»	953,5	981,3	964,8	928,8	»
1,2.....	873,4	940,8	965,4	953,4	»	935,5
1,3.....	»	924,4	945,2	937,3	908,2	»
1,4.....	851,7	904,4	920,6	916,1	»	909,9
1,5.....	»	880,5	892,1	890,4	875,1	»
1,6.....	824,2	852,2	860,3	860,1	851,0	858,1
1,7.....	806,7	819,5	825,4	825,8	821,6	»
1,8.....	784,7	781,8	»	787,7	786,1	783,7
1,9.....	»	»	»	»	»	»
2	»	»	»	»	»	692,3
	D	C	C	C	D	C

TABLEAU III (suite).

V.	Acide fumarique (sat.).	Acide malique (M).	Acide tartrique (M).	Acide citrique ($\frac{1}{10}$ M).	Taurine (M).	Glycocolle (M).
0,1.....	»	760,3	754,8	762,5	»	744,0
0,2.....	822,6	820,7	816,7	826,2	»	817,7
0,3.....	870,8	868,2	864,8	877,4	832,7	873,4
0,4.....	905,4	904,0	900,8	917,1	892,4	916,6
0,5.....	927,6	930,4	927,4	946,1	930,6	950,5
0,6.....	943,3	948,7	947,0	965,2	959,1	974,9
0,7.....	957,5	960,7	961,5	977,1	978,2	990,7
0,8.....	972,4	967,7	970,4	982,7	989,4	998,0
0,9.....	978,0	969,7	974,7	983,3	991,9	998,5
1.......	977,8	966,8	973,5	979,3	987,1	991,8
1,1.....	973,1	959,6	967,0	970,7	976,5	979,7
1,2.....	963,8	947,9	954,7	957,6	960,6	962,8
1,3.....	945,6	931,8	937,5	939,7	940,4	920,4
1,4.....	»	911,2	915,7	917,1	915,6	917,3
1,5.....	»	885,9	889,3	890,5	887,1	888,5
1,6.....	»	856,3	858,9	859,0	854,6	856,1
1,7.....	»	822,5	824,5	823,4	818,0	819,6
1,8.....	»	785,2	786,3	783,8	777,6	779,0
1,9.....	»	»	»	740,2	733,4	734,1
2.......	»	»	»	»	683,2	668,6
	D	C	C	C	E	A

TABLEAU III (suite).

V.	Sarcosine (M).	Alanine (M).	Leucine (sat.).	Asparagine (sat.).	Acide benzoïque ($\frac{1}{100}$ M).	Acide paratoluylique (sat.).
0,1.....	752,3	750,8	»	749,9	762,4	»
0,2.....	821,0	819,6	819,8	822,4	822,7	828,0
0,3.....	875,2	873,9	»	875,8	866,9	»
0,4.....	917,9	916,3	902,8	918,1	895,9	909,9
0,5.....	950,8	948,9	»	950,5	916,6	»
0,6.....	973,0	994,9	946,3	973,2	931,5	946,3
0,7.....	986,7	986,6	»	987,9	941,0	»
0,8.....	992,8	993,4	964,9	994,6	947,7	961,1
0,9.....	991,9	993,4	»	995,4	947,9	»
1.......	984,9	987,3	964,9	989,8	946,8	968,2
1,1.....	972,6	975,9	»	978,6	942,7	»
1,2.....	956,0	960,1	946,4	962,4	935,2	959,6
1,3.....	935,2	940,0	»	941,9	926,5	»
1,4.....	910,7	915,0	911,5	917,3	911,7	921,1
1,5.....	881,9	887,2	»	888,7	886,8	»
1,6.....	850,0	858,2	855,6	856,1	858,5	862,0
1,7.....	814,3	818,6	820,6	819,6	823,5	»
1,8.....	774,5	778,4	781,3	779,0	783,8	785,9
1,9.....	730,4	734,2	»	734,7	740,4	»
2.......	682,6	685,7	691,0	686,6	692,6	694,4
	C	C	C	A	A	C

TABLEAU III (suite).

V.	Acide orthophtalique ($\frac{1}{100}$ M).	Acide pyromucique (sat.).	Valérolactone (100g).	Formamide (M).	Acétamide (M).	Propionamide (sat.).
0,1.....	755,9	758,2	757,2	765,8	759,0	761,7
0,2.....	820,3	809,7	822,4	826,4	822,1	823,7
0,3.....	862,8	845,2	874,5	»	873,3	871,4
0,4.....	892,9	871,1	895,9	919,0	913.6	903,8
0,5.....	916,4	891,0	901,2	»	943,0	921,6
0,6.....	933,9	906,1	902,2	971,8	962,2	929,6
0,7.....	947,7	917,1	900,7	»	973,4	932,3
0,8.....	957,0	922,7	896,4	990,6	978,0	931,3
0,9.....	962,0	924,8	889,2	»	977,5	927,3
1.......	964,6	923,4	878,8	984,5	972,6	920,2
1,1.....	961,7	919,0	866,4	»	962,9	909,5
1,2.....	954,4	912,7	851,5	958,2	949,3	896,4
1,3.....	939.7	900,0	835,8	»	931,4	880,4
1,4.....	918,1	888,9	817,8	914,7	909,6	861,0
1,5.....	890,9	873,4	798,3	»	883,5	838,4
1,6.....	859,0	851,5	776,2	855,3	853,7	813,2
1,7.....	823,1	821,4	752,9	»	819,8	785,2
1,8.....	783,6	784,3	728,1	780,6	782,2	753,8
1,9.....	739,2	»	701,2	»	739,8	719,5
2.......	690,6	»	672,8	689,3	693,1	681,8
	B	C	E	C	F	C

TABLEAU III (suite).

V.	Butyramide normal (sat.)	Acétanilide (sat.)	Urée (M).	Uréthane (M).	Méthylurée.	Acide parabanique (M).
0,1.....	758,2	»	746,1	759,9	750,4	743,6
0,2.....	820,6	819,7	806,6	822,9	805,5	807,0
0,3.....	868,7	»	855,7	873,8	850,5	»
0,4.....	895,1	886,5	896,4	908,6	886,2	889,2
0,5.....	909,1	»	929,4	925,1	913,9	»
0,6.....	916,3	908,4	954,4	931,0	934,3	942,3
0,7.....	919,4	»	971,9	933,2	948,0	»
0,8.....	918,9	914,8	981,3	932,9	955,1	969,2
0,9.....	914,1	»	983,7	930,0	956,0	973,8
1.......	906,8	912,1	980,0	924,6	952,5	974,3
1,1.....	896,7	»	970,6	916,8	944,2	970,5
1,2.....	884,8	899,3	955,4	906,5	931,4	962,0
1,3.....	870,2	»	937,1	894,3	913,9	943,3
1,4.....	852,8	876,3	913,6	880,0	891,7	918,3
1,5.....	833,2	»	885,9	863,5	865,6	893,5
1,6.....	811,1	844,1	854,4	843,8	836,3	»
1,7.....	786,5	»	818,6	818,0	801,3	»
1,8.....	759,1	783,0	779,3	783,0	763,4	»
1,9.....	728,6	»	735,9	742,0	722,0	»
2.......	689,7	692,6	688,4	694,7	678,9	»
	E	C	C	E	D	E

TABLEAU III (suite).

V.	Hypoxanthine (sat.).	Biuret (sat.).	Amygdaline ($\frac{1}{10}$ M).	Salicine ($\frac{1}{10}$ M).
0,1	»	»	759,7	756,0
0,2	»	797,8	814,8	809,1
0,3	865,1	839,8	851,7	848,5
0,4	897,0	870,6	876,8	876,2
0,5	916,6	889,2	893,4	893,4
0,6	932,6	904,0	902,9	902,6
0,7	940,5	916,8	906,0	908,0
0,8	946,8	926,9	906,2	911,0
0,9	951,3	935,8	901,3	911,7
1	949,9	941,0	894,6	910,2
1,1	946,3	943,3	886,1	905,0
1,2	938,2	939,0	875,5	897,1
1,3	927,6	927,9	862,4	886,5
1,4	910,2	910,2	847,5	872,0
1,5	886,9	885,7	829,4	854,7
1,6	857,8	855,7	808,7	832,9
1,7	823,5	821,1	784,6	806,7
1,8	784,6	782,2	756,3	774,8
1,9	741,2	738,4	723,5	736,0
2	694,4	691,0	684,9	690,3
	E	C	E	C

TABLEAU IV.

Na^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ M)

V.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
0,1....	764,7	763,9	765,9	762,5	761,9	760,9
0,2....	827,6	826,7	829,0	825,8	824,9	824,5
0,3....	879,6	879,1	881,0	878,4	877,8	877,4
0,4....	922,1	922,0	923,5	921,7	920,6	920,3
0,5....	955,6	955,4	956,8	955,3	954,2	954,4
0,6....	979,5	979,3	980,5	979,4	978,5	978,9
0,7....	994,2	993,5	994,9	994,5	993,9	994,2
0,8....	1000,9	1000,5	1001,1	1001,0	1000,9	1001,1
0,9....	1000,4	1000,8	1000,7	1000,8	1000,9	1000,8
1......	994,2	994,5	993,7	994,5	994,7	994,7
1,1....	982.6	982,7	981,9	982,7	983,1	983,0
1,2....	965,8	966,5	965,6	966,5	966,7	966,8
1,3....	945,2	945,8	944,8	946,1	946,1	946,3
1,4....	920,9	921,3	920,1	921,7	921,5	921,7
1,5....	892,2	893,0	891,8	893,4	893,2	893,6
1,6....	860,2	861,0	859,7	861,4	861,1	861,7
1,7....	824,5	835,2	823,6	825,6	825,5	826,0
1,8....	784,2	785,4	783,9	786,1	785,5	786,3
1,9....	740,6	742,0	740,0	742,6	741,6	742,9
2......	692,6	693,7	691,9	694,6	693,6	695,7
2,1....	»	»	639,5	642,7	641,1	»
2,2....	»	»	582,0	586,4	583,7	»
2,3....	»	»	519,8	525,2	521,6	»
2,4....	»	»	452,8	459,8	454,7	»

PRÉPARATION DES CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX RARES;

Par M. Camille MATIGNON.

La préparation à l'état pur des chlorures anhydres des métaux rares n'est pas sans présenter quelques difficultés. L'historique des travaux accomplis par les chimistes dans cette direction permettra de s'en rendre compte.

Les chlorures métalliques, sauf pour les métaux précieux, s'obtiennent facilement quand on fait agir le chlore, et quelquefois l'acide chlorhydrique, sur le métal. Berzélius ([1]), puis plus tard Kruss et Nilson ([2]) ont ainsi préparé le chlorure de thorium; Mosander ([3]), Hillebrand et Norton ([4]) ont suivi la même méthode pour obtenir le chlorure de cérium. La difficulté de préparer ces métaux et surtout de les obtenir à l'état pur fait de cette réaction un mode de formation, mais non une méthode pratique de préparation; d'ailleurs, ces métaux n'ont été préparés eux-mêmes jusqu'ici qu'à partir de leurs sels halogénés anhydres, simples ou combinés aux chlorures alcalins.

Chydénius ([5]), puis plus récemment MM. Mathews ([6]) et Baskerville ([7]) ont appliqué la méthode universelle d'Œrstedt ([8]) pour préparer le chlorure de thorium. Cette méthode classique, qui consiste à faire passer un

([1]) Berzélius, *Annal. de Poggend.*, t. XVI, 1829, p. 385.
([2]) Kruss et Nilson, *Berichte*, 1887, p. 1665.
([3]) Mosander, *Annal. de Poggend.*, t. LVI, 1842, p. 503.
([4]) Hillebrand et Norton, *Annal. de Poggend.*, t. CLV, 1875, p. 633.
([5]) Chydénius, *Annal. de Poggend.*, t. CXIX, 1861, p. 43.
([6]) Matthews, *Journ. Ann. Chem. Society*, t. XX, 1898, p. 815 et 839.
([7]) Baskerville, *Journ. Ann. Chem. Society*, 1904, t. XXVI, p. 922.
([8]) Œrstedt, *Overs. D. Vid. Selsk. Forh.*, t. XXV, 1824.

courant de chlore sur un mélange intime d'oxyde et de charbon, n'est applicable qu'aux métaux donnant un chlorure volatil, c'est-à-dire au thorium. Il est, en effet, nécessaire d'employer un excès de charbon qui reste mêlé au chlorure non volatil, et la séparation n'est possible qu'en passant par l'intermédiaire de dissolvants susceptibles de se combiner, dans la plupart des cas, avec le chlorure lui-même. En fait, cette méthode n'a pas été appliquée aux autres éléments rares. Voici comment procède Baskerville, qui, le dernier, s'est occupé de la question : le mélange intime de thorine et de charbon de sucre, contenu dans une nacelle de charbon, est fortement chauffé dans un tube de quartz qu'on protège contre l'action des substances du fourneau, en le plaçant dans un tube à porcelaine. Le courant de chlore est amené jusqu'à la nacelle par un tube de quartz plus petit. Le chlorure se volatilise lentement et vient se déposer sur la surface interne du tube de quartz.

A ce procédé se rattache, en théorie du moins, l'action du chlore ou du gaz chlorhydrique sur les carbures ou les fontes métalliques. On effectue d'abord la réduction de l'oxyde, puis la chloruration de la fonte obtenue. M. Moissan (¹) a montré par de nombreux exemples la transformation des carbures en chlorures anhydres. En ce qui concerne les terres rares, M. Pettersonn (²) a indiqué la formation de chlorures d'yttrium et de lanthane à partir de leurs carbures. M. Moissan (³), soit seul, soit en collaboration avec M. Étard (⁴), a montré la même formation avec les carbures de thorium, cérium, praséodyme, néodyme, samarium. M. Pettersonn s'était proposé de pré-

(¹) Moissan, *Le Four électrique*. Paris, 1897.
(²) Pettersonn, *Berichte*, t. XXVIII, 1895, p. 2419.
(³) Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 357; t. CXXXI, 1900, p. 595 et 924.
(⁴) Moissan et Étard, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 573.

parer ainsi les chlorures d'yttrium et de lanthane et, par suite, de les séparer du graphite qui les accompagne par une distillation à haute température dans un tube en platine iridié. M. Pettersonn n'a pas publié les résultats de ces essais annoncés en 1895 à la fin de son Mémoire sur les carbures. Il apparaît, d'ailleurs, *a priori*, que la volatilité de ces chlorures est beaucoup trop faible, au moins pour la plupart d'entre eux, pour que la méthode précédente soit pratique. MM. Moissan et Martinsen [1] ont utilisé précisément la volatilité du chlorure de thorium pour le préparer par l'action du chlore sur le carbure fortement chauffé.

Dans la méthode d'Œrstedt, on peut remplacer le carbone élément réducteur par un composé volatil et réducteur comme l'oxyde de carbone, ou bien les deux éléments, réducteur et chlorurant, par un seul corps comme le tétrachlorure de carbone. Didier [2], MM. Duboin [3], Matignon et Delépine [4] ont ainsi préparé respectivement les chlorures de cérium, yttrium et thorium avec l'oxyde de carbone, et MM. L. Meyer [5], Matignon et Delépine [4] ont utilisé le tétrachlorure pour arriver aux chlorures de cérium et de thorium. Dans ce dernier cas, le chlorure de thorium était souillé par un oxychlorure.

La déshydratation du chlorure de magnésium soit dans un courant de gaz chlorhydrique, soit par l'intermédiaire du chlorure d'ammonium, devait être étendue aux chlorures des terres rares. Marignac [6], le premier, a essayé

---

(1) Moissan et Martinsen, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1510.

(2) Didier, *Annales de l'École Normale*, 3e série, t. IV, 1887, p. 65.

(3) Duboin, *Annales de l'École Normale*, 3e série, t. V, 1888, p. 416.

(4) Matignon et Delépine, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 37.

(5) Meyer, *Berichte*, t. XX, 1887, p. 681.

(6) Marignac, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, 1853, p. 148.

d'en faire l'application au didyme, en fondant le chlorure hydraté dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux ou bien dans un creuset de platine après l'avoir mêlé avec un excès de sel ammoniac bien pur. Mais Marignac ajoute « qu'il n'a jamais pu réussir à préparer un chlorure anhydre soluble dans l'eau sans résidu », malgré les nombreuses précautions dont il s'est entouré. Hermann ([1]) plus tard refit les mêmes essais avec le néodyme sans plus de succès. M. Duboin a fait également la même constatation avec le chlorure d'yttrium ([2]). Cependant, la méthode avait donné de bons résultats avec le chlorure de lanthane, dont la base est la plus puissante parmi les terres rares.

On sait que tous les sulfures sont transformés en chlorures par le chlore, et que bon nombre d'entre eux le sont également par le gaz chlorhydrique. Mosander ([3]) a appliqué cette méthode générale au chlorure de cérium. MM. Muthmann et Stützel ([4]) ont décomposé par le gaz chlorhydrique les sulfures de cérium, lanthane, praséodyme et néodyme et préparé ainsi les chlorures anhydres correspondants. La préparation du sulfure initial à l'état pur est un peu délicate, car il faut éviter complètement la présence de traces d'oxysulfure, non transformable ultérieurement en chlorure.

Enfin M. Pettersonn ([5]) a cherché à obtenir les chlorures anhydres en chauffant les oxydes à très haute température dans un courant de gaz chlorhydrique. Il opère dans un tube à charbon protégé par un tube à porcelaine et chauffé au rouge blanc dans un four à vent de Schlœsing. La réaction est poursuivie pendant 6 à 8 heures; elle

---

([1]) Hermann, *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXXII, p. 385.

([2]) Duboin, *Annales de l'École Normale*, 3e série, t. V, 1888, p. 65.

([3]) Mosander, *Annal. de Poggend.*, t. LXXXVI, 1842, p. 503.

([4]) Muthmann et Stutzel, *Berichte*, t. XXXII, 1899, p. 3413.

([5]) Pettersonn, *Zeits. für anorg. chem.*, t. IV, 1893, p. 1.

se passerait, d'après l'auteur, suivant l'équation suivante :

$$R^2O^3 + 6HCl + 3C = 3RCl^3 + 3CO + 3H^2.$$

M. Pettersonn, qui devait publier ultérieurement les résultats de l'application de cette méthode (1893), n'a rien communiqué depuis, du moins à ma connaissance.

Enfin j'indiquerai en terminant une réaction originale signalée par MM. Smith et Harris ([1]). Le perchlorure de phosphore chauffé en tube scellé à 240° avec l'oxyde de thorium transformerait ce dernier en chlorure avec formation simultanée d'oxychlorure de phosphore

$$ThO^2 + 2PCl^5 = ThCl^4 + 2POCl^3.$$

Toutefois les auteurs ajoutent que le produit obtenu contient toujours du phosphore et, par conséquent, n'est jamais pur. Remarquons en passant que le succès de cette réaction n'est pas surprenant; la substitution de la source d'oxygène à la molécule de chlore dans le pentachlorure de phosphore correspond à un dégagement de chaleur voisin de 38^{Cal}; or, inversement, la substitution de l'oxygène au chlore dans le chlorure de thorium correspond certainement à un dégagement moindre; pour le silicium, par exemple, qui lui est assez comparable à ce point de vue, la chaleur dégagée est de 25^{Cal} par atome d'oxygène. Le perchlorure de phosphore chlorure, en effet, l'alumine et la silice, mais dans de mauvaises conditions, comme j'ai pu le vérifier.

J'ai exposé précédemment la marche suivie pour la préparation du chlorure de néodyme anhydre ([2]). Les mêmes procédés ont été appliqués pour obtenir les chlorures anhydres des autres métaux ([3]).

([1]) SMITH et HARRIS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XVII, 1895, p. 654.
([2]) Ces *Annales*, p. 18.
([3]) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 427; t. CXL, 1905, p. 1181. — MATIGNON et BOURION, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760.

PREMIÈRE MÉTHODE.

Déshydratation du sel hydraté. — Il faut éviter, dans cette déshydratation, que la vapeur d'eau ne réagisse sur le chlorure anhydre qui tend à se former avec production d'oxychlorure

$$M\,Cl^3_{sol.} + H^2O_{gaz} \rightleftharpoons M\,Cl\,O_{sol.} + 2\,H\,Cl_{gaz} - Q.$$

La réaction précédente pour le néodyme est endothermique, elle doit l'être également pour les autres métaux rares qui présentent entre eux, comme on le sait, les plus grandes ressemblances. La réaction est réversible, la vapeur d'eau décompose le chlorure et le gaz chlorhydrique transforme l'oxychlorure en chlorure; la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre fournit la relation

$$\frac{p_{H^2O}}{p^2_{HCl}} = K,$$

dans laquelle p_{H^2O} et p_{HCl} représentent les pressions de la vapeur d'eau et du gaz chlorhydrique, et K une quantité qui ne dépend que de la température. Quand la température s'élève, si p_{HCl} reste constant, p_{H^2O} diminue et, par suite, K diminue. Il y a donc intérêt à opérer la déshydratation à la plus basse température possible, puisque, la pression du gaz chlorhydrique restant constante et égale à la pression atmosphérique, la pression de vapeur d'eau qu'il ne faut pas dépasser pour éviter la formation d'oxychlorure est d'autant plus grande que la température est plus basse.

On voit aussi que, si le chlorure contient un grand nombre de molécules d'eau, il y aura intérêt à n'élever la température que peu à peu, au fur et à mesure que progressera la déshydratation, les différents hydrates intermédiaires ayant à une même température des tensions de dissociation de plus en plus faibles. Telles sont les idées

générales, déduites des lois de l'équilibre, qui m'ont permis d'obtenir des sels absolument purs sans trace d'oxychlorures, alors que les expérimentateurs qui avaient appliqué la même méthode n'avaient pu arriver à un semblable résultat. J'ai fait l'application de cette méthode au praséodyme, au samarium, à l'yttrium et à l'ytterbium.

Pour effectuer cette déshydratation, j'utilise un simple récipient en tôle allongé et traversé dans le sens de la longueur par un tube de même substance émergeant de l'auge à ses deux extrémités. Quand l'auge est remplie d'huile, le tube maintenu au sein de la masse a tous ses points à la même température de l'huile indiquée par un thermomètre. La substance à déshydrater est placée dans un tube de verre qui pénètre facilement dans le tube en fer de l'auge et se trouve relié, d'une part, avec un appareil producteur de gaz chlorhydrique sec et, d'autre part, par l'intermédiaire de flacons vides et secs, avec un flacon à absorption du gaz chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique, dégagé de sa solution sous la forme d'un courant assez régulier par l'action simultanée d'un bec de gaz maintenu en veilleuse et d'acide sulfurique tombant goutte à goutte, est ensuite desséché par son passage à travers un laveur à acide sulfurique et une longue colonne d'anhydride phosphorique. On élève peu à peu la température du bain et l'on suit la marche de la dessiccation d'après la condensation de l'eau dans le flacon qui suit le tube. Une fois les appareils réglés, l'opération marche d'elle-même, et il est facile de la conduire parallèlement à une autre recherche.

Chlorure de praséodyme. — Le sel hydraté

$$PrCl^3, 7H^2O$$

est en gros cristaux qu'on débarrasse rapidement de leur eau mère en les comprimant dans du papier buvard. $0^g,8353$, chauffés peu à peu jusqu'à 108°, ont éprouvé les

diminutions de poids suivantes :

	g
Après $1^h 30^m$	0,2081
Après $1^h 30^m$	0,2446
Après 1^h....................	0,2447

On atteint à ce moment un état défini, correspondant à un hydrate $PrCl^3H^2O$ (Pr = 140,5).

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3, 7H^2O$ en $PrCl^3H^2O$).
Perte en eau........	29,28	28,95

Le petit excès d'eau tient à la difficulté d'obtenir un parfait essorage des cristaux. Une deuxième expérience a été répétée avec le même sel préalablement abandonné pendant une quinzaine de jours dans un air sec; les cristaux étaient effleuris jusqu'au centre; $0^g,5113$ ont éprouvé les pertes suivantes à 108° :

	g
Après $1^h 30^m$	0,1254
Après $1^h 30^m$	0,1300
Après 1^h....................	0,1300

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3, 6H^2O$ en $PrCl^3, H^2O$).
Perte en eau........	25,42	25,38

Le sel en $7H^2O$ s'était donc transformé en sel en $6H^2O$ analogue au chlorure hydraté de néodyme.

De ces faits résulte l'existence des hydrates

$$PrCl^3, 6H^2O, \qquad PrCl^3, H^2O$$

à côté de l'hydrate signalé par Scheele $PrCl^3, 7H^2O$.

Le chlorure monohydraté chauffé à 180° se déshydrate complètement et donne le sel anhydre. Quand on élève la température et atteint 165°, on commence à voir l'eau se dégager, la décomposition commence; après avoir maintenu la température de 180° pendant une demi-heure,

toute l'eau paraît dégagée, on prolonge encore le courant pendant une demi-heure. La perte totale à partir du sel hydraté ($0^g,8453$) a été trouvée égale à $0^g,2852$.

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3,7H^2O$ en $PrCl^3$).
Perte en eau........	34,14	33,82

Dans le passage du sel monohydraté au sel anhydre, j'ai obtenu :

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3,H^2O$ en $PrCl^3$).
Perte en eau........	6,85	6,79

Le chlorure hydraté vert pâlit quand la déshydratation s'effectue. Le sel anhydre se présente sous la forme d'une poudre vert pâle de teinte bien homogène, soluble dans l'eau en donnant une liqueur claire. L'absence de louche indique qu'il n'y a pas trace d'oxychlorure.

La méthode étant établie par ces expériences préliminaires, je l'ai appliquée en opérant sur plusieurs centaines de grammes de sel. La quantité sur laquelle on opère n'est limitée que par le volume de la partie du tube de verre chauffée par le bain d'huile. Il faut toujours avoir bien soin d'opérer la déshydratation en deux phases, et de ne passer à la deuxième qu'après la formation du monohydrate. Nous verrons par la suite que le sel à $7H^2O$ fond aux environs de 110°; il importe également de n'atteindre cette température qu'après un commencement de déshydratation, de manière à éviter une fusion qui rendrait ensuite l'opération extrêmement lente et, par suite, pratiquement irréalisable.

Chlorure de samarium. — Le chlorure de samarium hydraté cristallise, d'après Clève [1], en grandes tablettes jaunes, de formule $SmCl^3,6H^2O$. On l'a chauffé progressivement dans le gaz chlorhydrique sec et maintenu à

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 94.

une température voisine de 110°. Dans ces conditions, le sel a perdu $5H^2O$ et a laissé un nouvel hydrate

$$SmCl^3, H^2O.$$

	Trouvé.	Calculé (Sm=150).
Perte, 1re phase ($SmCl^3, 6H^2O$ en $SmCl^3, H^2O$).	25,08	24,70

Vers 150°-160° la dernière molécule d'eau commence à s'éliminer, et un chauffage prolongé à 180° laisse un résidu de sel anhydre pur sous la forme d'une poudre jaune clair.

	Trouvé.	Calculé.
Perte, 2e phase ($SmCl^3, H^2O$ en $SmCl^3$)...	6,50	6,55

Dans une autre expérience, où la pesée n'avait pas été effectuée à la fin de la première phase et où le sel avait été mal essoré, j'avais obtenu une perte en eau un peu forte :

	Trouvé.	Calculé ($SmCl^3, 6H^2O$ en $SmCl^3$).
Perte en eau........	31,44	29,62

Le sel anhydre n'a plus qu'une teinte jaune très faible. Il a fourni à l'analyse les nombres suivants (Sm = 150) :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.............	41,50	41,52
Samarium..........	58,36	58,47

Il importe de remarquer que la déshydratation est plus lente avec le samarium qu'avec le praséodyme et le néodyme, il faut prolonger plus longtemps l'action. Néanmoins la méthode reste une bonne méthode de préparation, comme je l'ai reconnu en préparant 200g environ de sel anhydre.

Ce ralentissement de la réaction doit correspondre nécessairement à une diminution de la pression de la vapeur d'eau à l'équilibre, la pression du gaz chlorhydrique restant toujours égale à la pression atmosphérique. Or ce

fait entraîne cette conséquence rigoureuse que la différence des chaleurs de formation de $NdCl^3$ et $NdOCl$ doit être plus grande que la différence des chaleurs de formation correspondantes pour le samarium. Je l'ai vérifié au moins pour les chlorures et les oxydes entre lesquels les oxychlorures viennent se placer.

On a effectivement

$$\begin{aligned}&\text{Chal. de form.}\,|\,NdCl^3 - \tfrac{1}{2}Nd^2O^3\,|\\&\quad - \text{chal. de form.}\,[SmCl^3 - \tfrac{1}{2}Sm^2O^3] = +7^{Cal},4.\end{aligned}$$

Considérons les deux équations réversibles

$$NdCl^3_{sol.} + H^2O_{gaz} \rightleftharpoons NdOCl_{sol.} + 2HCl_{gaz} - Q_{Nd},$$
$$SmCl^3_{sol.} + H^2O_{gaz} \rightleftharpoons SmOCl_{sol.} + 2HCl_{gaz} - Q_{Sm}.$$

A une même température, nous avons à l'équilibre les deux relations correspondantes

$$\frac{p_{H^2O}}{p^2_{HCl}} = K_{Nd},$$
$$\frac{p_{H^2O}}{p^2_{HCl}} = K_{Sm}.$$

Dans les conditions où j'opère, la presssion de HCl est toujours la pression atmosphérique

$$p_{H^2O} = H^2 K_{Nd},$$
$$p_{H^2O} = H^2 K_{Sm}.$$

Nous avons vu que la présence de la vapeur d'eau à une même température doit être plus faible pour le samarium que pour le néodyme; donc, à une même température,

$$K_{Sm} < K_{Nd}.$$

Or, si nous considérons les températures T_{Sm} et T_{Nd}, pour lesquelles les valeurs K_{Sm} et K_{Nd} sont égales, j'ai établi, dans des Leçons faites au Collège de France et encore inédites, que les quantités $\frac{Q_{Nd}}{T_{Nd}}$ et $\frac{Q_{Sm}}{T_{Sm}}$ doivent avoir des valeurs très voisines, surtout quand il s'agit de corps

aussi identiques que les mêmes sels de métaux rares voisins; comme K diminue quand la température augmente, il faut que $T_{Sm} < T_{Nd}$, c'est-à-dire $Q_{Sm} < Q_{Nd}$. Cette dernière inégalité entraîne finalement

$$\text{Chal. form.}(NdCl^3 - NdOCl) > \text{chal. form.}(SmCl^3 - SmClO).$$

Comme je n'ai pas déterminé la chaleur de formation des oxychlorures, j'ai vérifié seulement qu'en remplaçant les oxychlorures par les chlorures, l'inégalité est bien dans le sens prévu.

Chlorure d'yttrium. — L'oxyde d'yttrium, de même que celui d'ytterbium, qui m'ont servi de matières premières pour les recherches suivantes, avaient été mis obligeamment à ma disposition par M. Urbain. Je les ai transformés en chlorures hydratés. Le chlorure d'yttrium essoré rapidement a été soumis à l'action desséchante du gaz chlorhydrique. 1g,1493 ont subi successivement les diminutions de poids suivantes :

Après	9h à 60°-100°	0,1623
»	6h30m à 100°-105°	0,0636
»	3h à 100°-105°	0,0298
»	9h à 102°	0,0357
»	9h à 105°	0,0240
»	6h30m à 105°	0,0239
»	3h à 105°	0,0052
»	9h à 105°	0,0061
»	9h à 105°	0,0001
	Perte totale	0,3510
Après	9h à 155°-160°	0,0037
»	9h à 170°	0,0331
»	»	0,0071
»	5h »	0.0216
»	4h »	0,0003
»	5h à 190°-200°	0,0000
	Perte totale	0,0658

Jusqu'à 105° on ne constate aucun arrêt dans le départ

de la vapeur d'eau entraînée par le courant gazeux; dans des temps égaux, la quantité d'eau éliminée est plus grande au commencement que vers la fin. L'arrêt net à 105° correspond à l'existence d'un sel monohydraté

$$YCl^3, H^2O$$

qui se déshydrate ensuite complètement à partir de 155°. Les valeurs précédentes conduisent, en effet, aux résultats suivants (Y = 88,6)

	Trouvé.	Calculé.
Perte ($YCl^3, 6H^2O$ en YCl^3, H^2O)...	30,54	29,70

L'excès d'eau tient à la difficulté de bien débarrasser le sel de ses eaux mères.

	Trouvé.	Calculé.
Perte (YCl^3, H^2O en YCl^3).........	8,37	8,44

Comme vérification, j'ai effectué un dosage d'yttrium dans le chlorure anhydre ainsi préparé.

Un poids connu de chlorure anhydre est additionné d'acide sulfurique, puis cet acide est chassé très lentement et la température est portée finalement au rouge sombre. $0^g,2486$ de chlorure ont donné $0^g,2970$ de sulfate. Le poids de ce sulfate est invariable quand on prolonge la chauffe plus longtemps.

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	45,50	45,41

On remarquera combien est lente la déshydratation du nouveau sel, aussi la méthode devient-elle vraiment peu pratique pour préparer le chlorure d'yttrium en grand. J'ai effectué ainsi plusieurs préparations, mais toujours sur des quantités assez faibles. Les difficultés rencontrées dans la déshydratation du chlorure d'yttrium montraient que la différence entre les chaleurs de formation du chlorure et de son oxyde va toujours en s'affaiblissant quand on passe du samarium à l'yttrium, et, par suite, que l'yttrium s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher

de l'autre extrémité de la chaîne des métaux, du côté des métalloïdes.

Chlorure d'ytterbium. — Nous allons voir que le chlorure d'ytterbium hydraté a pour formule

$$YbCl^3, 6H^2O,$$

comme celui d'yttrium. Le sel rapidement essoré a été desséché en même temps que le précédent. 1g,8189 ont éprouvé les pertes suivantes :

Après	9h à 60°-100°	0,2713
»	6h30m à 100°-105°	0,0449
»	3h à 100°-105°	0,0205
»	9h à 102°	0,0379
»	9h à 105°	0,0203
»	6h30m à 105°	0,0215
»	3h à 105°	0,0060
»	9h à 105°	0,0180
»	9h à 105°	0,0063
	Perte totale	0,4467
Après	9h à 155°-160°	0,0715
»	9h à 170°	0,0116
»	9h à 170°	0,0014
»	5h à 170°	0,0000
	Perte totale	0,0845

On retrouve ici le même hydrate $YbCl^3H^2O$ et finalement le sel anhydre $YbCl^3$. Les valeurs précédentes donnent en effet des pertes d'eau en accord avec ces formules ($Yb = 172,6$).

	Perte	
	trouvée.	calculée.
$YbCl^3, 6H^2O$ en $YbCl^3H^2O$ ..	24,55	23,25
$YbCl^3H^2O$ en $YbCl^3$	6,15	6,06

Le départ des cinq premières molécules d'eau est encore fort lent, comme dans le cas de l'yttrium; la dernière molécule part cependant plus facilement. On peut, par suite, en tirer les mêmes conclusions. Nous pouvons

considérer encore cette déshydratation comme une méthode de préparation lente et, par suite, insuffisamment pratique.

DEUXIÈME MÉTHODE.

La méthode de chloruration presque universelle que nous avons imaginée, M. Bourion et moi ([1]), s'applique bien à la préparation des chlorures anhydres des métaux rares. Tous deux, nous l'avons mise en œuvre pour l'obtention des chlorures de thorium, praséodyme, néodyme et samarium. La méthode consiste, comme l'on sait, à chauffer l'oxyde ou un sel oxygéné à acide volatil dans un courant de chlore chargé de vapeurs de chlorure de soufre.

Chlorure de thorium. — La réaction ne commence pas avant le rouge naissant. On l'active en élevant la température. Le chlorure de thorium est infusible à la température la plus élevée que peut supporter un tube épais en verre d'Iéna; on n'a donc pas à craindre un empâtement de la thorine ou de l'oxychlorure de thorium dans le chlorure fondu. En 3 ou 4 heures, on peut préparer des quantités considérables de chlorure. Une fraction assez faible du sel se volatilise dans le tube et vient former de magnifiques aiguilles prismatiques longues de 1^{cm} à 2^{cm}, tandis que la plus grande partie reste cristallisée sur place dans la nacelle. Les cristaux de la nacelle sont formés par des aiguilles assez larges résultant du groupement linéaire d'octaèdres. Le chlorure se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, en formant une liqueur absolument claire. Les produits de la nacelle, ou bien les cristaux déposés sur les parois du verre, ont fourni les mêmes nombres à l'analyse :

	Trouvé.			Calculé.
Cl........	37,34	37,75	37,84	37,91

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. V, p. 127.

On obtient ainsi, par un procédé fort élégant et très simple, un chlorure de thorium tout à fait pur. MM. L.-J. Meyer et Gumperz (¹), qui en ont fait dernièrement l'application, ont insisté sur la valeur du procédé.

Chlorures de praséodyme, néodyme et samarium. — Les oxydes correspondants, carbonatés ou non, se transforment intégralement en chlorures.

Il faut éviter la fusion du mélange, précaution qui limite la température de l'opération. M. Bourion a dosé les teneurs suivantes en chlore :

	Cl.	
	Trouvé.	Calculé.
Praséodyme..........	42,30	43,11
Néodyme	42,71	42,60
Samarium	40,51	41,52

On remarquera que le samarium présente un déficit assez sensible, parce que le produit avait été fondu avant d'être amené à complète chloruration. L'opération est plus lente qu'avec le thorium et exige plus de soins.

La méthode au chlore et chlorure de soufre n'est pas limitée à la transformation des oxydes ; nous avons montré, comme cela était à prévoir, que tous les sels oxygénés à acides volatils pouvaient fournir des chlorures anhydres dans les mêmes conditions. Je citerai comme exemple la préparation du chlorure de samarium à partir du sulfate. Dans une première expérience, $2^g,2427$ de sulfate ont été chauffés pendant 1 heure un quart dans le courant gazeux chlorurant, et ont éprouvé une perte de $0^g,2507$. Le produit ayant fondu vers l'une des extrémités de la nacelle, l'expérience n'a pas été poursuivie.

	Trouvé.	Calculé, [$(SO^4)^3Sm^2$ en $SmCl^3$)].
Perte en poids....	11,1	12,75

(¹) L.-J. MEYER et GUMPERZ, *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 817.

On voit que la transformation n'était pas complète. Cependant, la partie non fondue était constituée par le chlorure pur; elle se dissolvait dans l'eau en donnant une liqueur claire et ne précipitait plus par le chlorure de baryum; au contraire, il était facile de reconnaître le sulfate dans la partie fondue.

Dans une deuxième expérience, $1^g,2996$ de sulfate, chauffés très modérément, ont laissé un résidu de $1^g,1387$ après 4 heures. On a continué l'action en chauffant un peu plus fort successivement pendant 1 heure un quart et trois quarts d'heure; les pesées successives ont donné les valeurs $1^g,1269$ et $1^g,1270$. On en déduit :

Pertes successives.	Perte théorique.
12,38	12,75
13,28	
13,28	

Le poids de chlorure n'avait éprouvé aucune modification après trois quarts d'heure de chauffe. La transformation était complète, comme l'indiquait l'absence d'acide sulfurique dans sa solution.

Ces deux expériences montrent nettement qu'il faut suffisamment chauffer pour gagner du temps, et cependant ne pas atteindre la fusion. Après quelques essais, on arrive à régler le chauffage de la grille, de manière à opérer assez vite et sans risques d'insuccès.

Les chlorures de praséodyme et néodyme ont été obtenus en petites quantités à partir des sulfates.

TROISIÈME MÉTHODE.

Le troisième mode opératoire se rattache théoriquement au précédent. Il consiste à achever la déshydratation du sel hydraté dans le mélange de chlore et de vapeur de chlorure de soufre. La préparation du chlorure anhydre peut alors se faire rapidement dans tous les cas. J'ai pu préparer ainsi commodément les chlorures anhydres de

lanthane, praséodyme, néodyme, samarium et yttrium. En fait, j'ai combiné ensemble la première et la seconde méthode, c'est-à-dire que j'ai chauffé l'hydrate dans un courant de chlore et de gaz chlorhydrique chargé de chlorure de soufre. De plus, il n'est pas nécessaire de prendre comme matière première l'hydrate séparé de la solution aqueuse; on active singulièrement l'opération en opérant sur la matière solide obtenue par évaporation de la solution chlorhydrique des oxydes. J'effectue cette concentration au bain de sable vers 130°-140°, j'obtiens une matière solide se rapprochant des sels monohydratés dont j'ai signalé l'existence; ils sont, il est vrai, partiellement transformés en oxychlorures, mais ce dernier se chlorure en même temps que l'hydrate perd son eau. J'ai appliqué cette méthode à des quantités de matière souvent considérables.

Chlorure de lanthane. — Le sel fondu se présente en beaux cristaux incolores. On a vérifié la pureté du sel par son analyse et par la limpidité de sa solution aqueuse, la moindre trace d'oxychlorure produisant un louche. Le métal a été dosé sous forme de sulfate, en portant le mélange de chlorure et d'acide sulfurique à la température du rouge sombre commençant.

	Trouvé.	Calculé (La = 138).
Chlore	43,50	43,55
Lanthane	56,4 56,3	56,44

Chlorures de néodyme et de praséodyme. — Les analyses de ces deux chlorures en montrent la pureté.

		Trouvé.	Calculé.
I.	Chlore	42,4	42,60
	Néodyme	57,3 57,3	57,39
II.	Chlore	43,00	43,11
	Praséodyme	56,70 56,68	56,88

Chlorure de samarium. — Afin de préciser les conditions d'emploi de la méthode, je donne quelques détails pour la préparation de ce chlorure. Dans ce cas particulier, on avait supprimé le gaz chlorhydrique qui a été joint au chlore dans l'obtention des chlorures de tous les autres métaux.

La solution chlorhydrique d'oxyde de samarium évaporée successivement au bain-marie et au bain de sable fournit une matière solide dont on a pris $3^g,66$. Après 2 heures de traitement, le poids était abaissé à $2^g,4319$, et, une demi-heure après, il restait fixé à $2^g,4274$. Le sel est alors analysé :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore...............	41,36	41,52

Dans une deuxième expérience, on a chauffé pendant 1 heure 15 minutes et obtenu un sel qui avait la teneur suivante en chlore :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore...............	40,94	41,52

Enfin, dans une troisième expérience mieux conduite que les précédentes, après 1 heure 15 minutes de traitement chlorurant, le poids de sel anhydre a été trouvé égal à $7^g,4773$; le traitement prolongé pendant le même temps n'a pas fait varier le poids du sel qui était ainsi à l'état de chlorure pur $7^g,4771$.

Le dosage du samarium, sous forme de sulfate, a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Samarium...........	58,36	58,47

J'ajoute que la présence du gaz chlorhydrique facilite encore la transformation.

Chlorure d'yttrium. — Ce sel, qui présente à l'état fondu un aspect différent des précédents, s'obtient commodément par cette méthode. On a dosé les éléments

du produit fondu et entièrement soluble dans l'eau :

	Trouvé.	Calculé (Y = 88,6).
Chlore..........	54,30	54,61
»	54,27	»
Yttrium........	45,52	45,38

Comme toujours l'yttrium a été dosé sous forme de sulfate en prenant certaines précautions sur lesquelles je reviendrai plus tard.

Tous ces chlorures qui avaient été fondus à la fin de l'opération se dissolvaient dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur et en donnant des solutions limpides. C'est là un caractère extrêmement sensible de leur pureté. Il serait tout à fait impossible de porter à sa température de fusion un chlorure de métal rare qui contiendrait encore des traces d'eau, sans que celle-ci ne réagisse pour donner de l'oxychlorure, dont l'insolubilité traduirait la présence au moment de la dissolution.

Je ferai remarquer en terminant que cette méthode, comme les précédentes, présente le grand avantage de s'appliquer aussi commodément à de faibles qu'à de grandes quantités de matière.

QUATRIÈME MÉTHODE.

J'ai essayé également de préparer les chlorures anhydres en chauffant les oxydes dans le gaz chlorhydrique.

Chlorure de praséodyme. — Le peroxyde noir de praséodyme obtenu par calcination de l'oxalate est chauffé vers 400° dans un courant de gaz chlorhydrique sec, il se produit aussitôt une incandescence qui se propage d'une extrémité à l'autre de la nacelle et à la suite de laquelle le sel devient vert clair. On constate une augmentation de volume. En élevant peu à peu la température, la transformation s'accentue, le produit se contracte et finalement fond sans donner un sel transparent, ce qui indique la

présence de l'oxychlorure :

	Trouvé.	Calculé (PrO^2 en $PrCl^3$).	Calculé (PrO^2 en $PrOCl$).
Augmentation.	34,11	43,17	11,3

Le produit obtenu mis au contact de l'eau passe partiellement en solution et laisse un résidu insoluble formé de belles aiguilles vertes qui se transforment peu à peu en une poudre insoluble. Les mêmes aiguilles extraites de la solution se délitent également à l'air. Ces aiguilles doivent être constituées par un oxychlorure qui s'hydrate ensuite.

Dans un deuxième essai effectué vers 400° avec un poids de matière très faible, 0g,0768, j'ai pu obtenir, après avoir prolongé la réaction pendant 8 heures, une augmentation de poids de 41,80 pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Augmentation.......	41,80	43,17

La transformation de l'oxyde noir en vert s'est effectuée ici presque subitement, sans incandescence visible. Il est à remarquer aussi que la température de réaction commençante est plus élevée avec le peroxyde de praséodyme qu'avec l'oxyde de néodyme.

Enfin, j'ai étudié l'action du gaz chlorhydrique sur le peroxyde de praséodyme à la température constante de 250°. 0g,0611 de peroxyde préalablement calcinés ont éprouvé successivement les augmentations de poids suivantes :

	g
Après 9 heures à 250°........	0,0072
Id.	0,0011
Après 12 heures à 250°.......	0,0029
Augmentation après 30 heures.	0,0112

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3$).	Calculé ($PrOCl$).
Augmentation pour 100.	18,33	43,17	11,3

Dans cette dernière expérience, le peroxyde n'a pas

verdi, le gaz chlorhydrique s'est fixé sur l'oxyde sans en modifier sensiblement la teinte, il en résulte nécessairement qu'il ne s'est pas formé un dérivé du praséodyme trivalent, mais un composé se rattachant au type peroxyde, peut-être un chlorhydrate de peroxyde. Je n'ai pas poursuivi plus loin cette recherche, me promettant d'élucider plus tard le résultat inattendu auquel elle m'a conduit.

Au point de vue qui nous préoccupe, l'obtention du chlorure anhydre pur, on voit que le traitement par le gaz chlorhydrique ne peut conduire pratiquement à la préparation du corps.

Chlorure de samarium. — J'avais commencé mes essais dans cette voie par l'oxyde de samarium qui avait été chauffé aussi fortement que possible dans un tube de verre peu fusible; l'oxyde s'était transformé assez rapidement en un produit semi-fluide constitué par une pâte d'oxychlorure dans le chlorure fondu; l'analyse a montré que la proportion de chlorure formé était assez faible, un tiers environ :

	Trouvé.	Calculé ($SmCl^3$).	Calculé ($SmOCl$).
Chlore..........	26,64	41,52	17,61

La matière reprise par l'eau abandonne un résidu important formé par l'oxychlorure, beaucoup plus blanc que le chlorure lui-même.

On peut remarquer que, dans les mêmes conditions et sans prolonger aussi longtemps le traitement, le néodyme avait donné un produit presque complètement transformé :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore..............	41,40	42,60

On voit nettement, par ce résultat comparatif, les conséquences de la différence constatée précédemment entre la chaleur de formation des chlorures et oxydes pour les deux métaux samarium et néodyme. On pourrait, dans

une certaine mesure, utiliser cette différence d'action pour une séparation grossière et partielle des deux métaux.

En résumé, soit seul, soit en collaboration avec M. Bourion, j'ai donné des méthodes simples, pratiques, qui permettront d'obtenir maintenant les chlorures anhydres des métaux rares en quantité aussi grande que l'on veut. J'en ai fait l'application aux chlorures anhydres de thorium, lanthane, praséodyme, néodyme, samarium, yttrium, ytterbium; quelques-uns d'entre eux se trouvent ainsi préparés pour la première fois. J'ai indiqué également la formule du chlorure d'ytterbium hydraté isomorphe avec celui d'yttrium, $YbCl^3 6H^2O$, et signalé l'existence de chlorures monohydratés $PrCl^3 H^2O$, $NdCl^3 H^2O$, $SmCl^3 H^2O$, $YCl^3 H^2O$ et $YbCl^3 H^2O$.

LE CHLORURE DE PRASÉODYME;

Par M. Camille MATIGNON.

Le chlorure de praséodyme (1) a été préparé par von Scheele (2) en gros cristaux verts. Il en a fait l'analyse, fixé la formule $PrCl^3 7H^2O$, et a déterminé leur densité $d_{16} = 2,251$. En dissolvant dans HCl concentré le peroxyde de praséodyme, j'ai obtenu les mêmes cristaux comme l'analyse me l'a montré.

Chaleur de dissolution du sesquioxyde de praséodyme dans l'acide chlorhydrique. — Pour préparer l'oxyde de praséodyme Pr^2O^3 à l'état pur, j'ai précipité l'oxalate à partir de la solution nitrique et non de la solution

(1) Matignon, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 427; t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760; t. CXL, 1905, p. 1181 et 1339.
(2) Von Scheele, *Zeits. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 53.

chlorhydrique qui conduirait à un oxyde impur, par suite de la précipitation d'un oxalate souillé d'oxalochlorure. Le produit noir résultant de la calcination de l'oxalate a ensuite été chauffé dans un courant d'hydrogène non seulement pour réduire le peroxyde, mais aussi pour détruire, en vertu de la réaction suivante, les dernières traces de carbonate qui pourraient subsister :

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O.$$

Le sesquioxyde de praséodyme chauffé présente une teinte jaune clair moins intense que celle du sulfure d'arsenic; après refroidissement l'oxyde n'est plus que faiblement teinté en jaune vert. Pour effectuer une dissolution rapide dans le calorimètre, j'ai pulvérisé et tamisé l'oxyde et refait un traitement dans l'hydrogène ayant pour but de chasser l'eau et l'anhydride carbonique qui auraient pu se fixer pendant la pulvérisation.

Deux expériences ont été faites, l'une en dissolvant $0^g,4592$ d'oxyde dans 300^{cm^3} d'une solution chlorhydrique demi-normale, l'autre en employant $3^g,0595$ dans 500^{cm^3} de la même solution chlorhydrique. La moyenne des deux résultats a conduit à la valeur $106^{Cal},2$ pour la dissolution de Pr^2O^3 à $17°$

$$Pr^2O^3_{sol.} + n\,HCl_{diss.} = 2\,PrCl^3_{diss.} + 3\,H^2O_{liq.} + 106^{Cal},2.$$

Je rappelle que le néodyme dans les mêmes conditions a donné $105^{Cal},5$.

L'oxyde de praséodyme vient donc se placer comme celui de néodyme entre la chaux et la magnésie. D'ailleurs, nous devons nous attendre à retrouver pour le praséodyme des propriétés extrêmement voisines de celles des composés correspondants du néodyme.

Je ferai remarquer que le néodyme forme un chlorure à $6H^2O$ alors que le praséodyme fournit dans les mêmes conditions un sel à $7H^2O$.

Solubilité dans l'eau. — La solubilité a été déterminée en prélevant un poids connu de la solution en équilibre avec ses cristaux à 13° et en dosant ensuite sous forme de sulfate la quantité de métal contenu. J'en ai déduit que 100 parties de la solution contiennent à 13°, 76 parties 97 de $PrCl^3, 7H^2O$ ou $50^g,96$ de sel anhydre; autrement exprimé, 100^g eau dissolvent $334^g,2$ du sel à $7H^2O$ ou $103^g,9$ de sel anhydre. Le sel de praséodyme est un peu plus soluble que celui de néodyme, 100^g d'eau dissolvent en effet $103^g,9$ et $98^g,68$ des deux chlorures anhydres de praséodyme et néodyme à la même température de 13°.

J'ai déterminé à 66° la densité de la solution aqueuse saturée à 14°, en opérant par la méthode du flacon. J'ai obtenu

$$d_{16}^{16} = 1,687.$$

Le gaz chlorhydrique, introduit dans la solution aqueuse saturée, précipite le sel dont la solubilité diminue conformément à la théorie des ions. Il apparaît d'après cela que l'acide chlorhydrique et le sel ne se combinent pas, dans les conditions précédentes, pour former un chlorhydrate de chlorure. Dans une solution ainsi partiellement précipitée à 13°, j'ai déterminé la solubilité du sel, la teneur en acide chlorhydrique de la solution et la densité de cette même solution.

100 parties de la solution contenaient à 13° $41^g,05$ de sel anhydre et $7^g,25$ de gaz chlorhydrique.

La densité de cette solution prise à 16° a été trouvée égale à 1,574.

On peut se demander si la loi d'Engel [1] sur la précipitation par le gaz chlorhydrique s'applique ici. Comparons à la même température de 13° des volumes égaux de solution aqueuse et de solution chlorhydrique toutes deux saturées. $PrCl^3$ est contenu à 13° dans $286^{cm^3},5$ de la so-

(1) ENGEL, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6e série, t. XIII, 1888, p. 370.

lution aqueuse saturée; le même volume de la solution chlorhydrique contient $2^{éq},41$ de sel anhydre et $0^{éq},89$ de gaz chlorhydrique, soit en tout $3^{éq},30$ pour $3^{éq}$ de sel dans le premier cas. La loi d'Engel ne s'applique que pour des concentrations faibles en acide chlorhydrique; quand ce dernier augmente, la quantité précipitée est inférieure à la quantité équivalente en acide, comme le fait se vérifie ici.

Il est difficile de déterminer avec précision le point de fusion du sel hydraté, car, à cette température, le sel commence à se décomposer en perdant de l'eau. A la température de 105° la partie solide d'un chlorure partiellement liquéfié augmente de volume et se prolonge sous forme d'aiguilles dans la partie liquide; à 106° ces mêmes aiguilles commencent à fondre. Le point de fusion paraît ainsi compris entre 105° et 106°. Toutefois, je le répète, il est difficile d'opérer sur le sel pur et non pas sur le système binaire formé par ce sel lui-même et le corps résultant d'un commencement de déshydratation.

Des traces d'eau abaissent la température de fusion du sel à 100° ou au-dessous. En effet, une petite quantité d'eau maintenue à 100° paraît dissoudre une quantité illimitée du sel à $7H^2O$; j'ai pu ajouter des quantités considérables de sel cristallisé à une petite quantité d'eau maintenue au bain-marie sans atteindre un état d'équilibre entre les cristaux et la solution. On arrive au même résultat quand on concentre au bain-marie la solution aqueuse; elle atteint un état d'équilibre et forme un liquide épais dont la concentration n'augmente plus et qui cependant ne laisse pas déposer de cristaux; aussitôt qu'on la refroidit elle se prend en masse. On a pu cependant séparer avant la solidification complète une partie encore liquide et analyser les deux fractions obtenues.

Le métal dosé sous forme de sulfate a donné exactement la même valeur, celle qui correspond à $PrCl^3,7H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
Partie solidifiée	38,19	38,16
Partie liquide	38,19	»

Ainsi en séparant par la solidification la partie liquide et la partie solide on leur a trouvé exactement la même composition, et cette composition correspond exactement à celle du chlorure à $7H^2O$. Comme le point de fusion de ce sel est de 105°, il faut en conclure que sa solution se concentre à 106° jusqu'à atteindre la composition de l'hydrate qui reste surfondu à cette température.

Le sel hydraté a été maintenu à l'étuve pendant plusieurs semaines à la température de 110°; on avait d'abord élevé progressivement la température de façon à atteindre 110° à un moment où la composition du mélange présentait un point de fusion supérieur. Le sel perd à la fois de l'eau et de l'acide chlorhydrique et l'on obtient finalement un produit en grande partie insoluble dans l'eau bouillante; on tend alors vers un hydrate d'oxychlorure. Après huit jours de chauffe, la perte de poids avait été trouvée égale à 32,33 pour 100. A aucun moment on n'a pu reconnaître par la marche de la dessiccation la production de termes intermédiaires bien caractérisés.

Chaleur de dissolution dans l'eau. — Le sel hydraté est immédiatement soluble dans l'eau en donnant une belle solution d'un vert très franc. $3^g,3$ et $5^g,27$ ont été successivement dissous dans 300^g d'eau à la température de 17°. Les déterminations ont donné toutes deux $+ 5^{Cal},3$ pour la dissolution d'une molécule de sel.

$$PrCl^3, 7H^2O_{sol.} + Aq. = PrCl^3_{diss.} + 5^{Cal},3.$$

On retrouve ici, au point de vue du signe de la chaleur de dissolution et du sens de la variation de la solubilité avec la température, la particularité présentée déjà pour le néodyme.

Le chlorure de néodyme moins hydraté avait donné dans les mêmes conditions $+ 7^{Cal},6$.

Propriétés de la solution. — En ajoutant du chlorure d'ammonium à la solution de chlorure de praséodyme je n'ai pu obtenir un chlorure double, ce sel m'a paru ne pas devoir exister en solution étendue.

La solution concentrée de chlorure dissout abondamment à chaud l'oxalate de praséodyme et laisse déposer par refroidissement des cristaux d'oxalochlorure; en remplaçant l'oxalate de praséodyme par un autre oxalate de terre rare, on peut obtenir des oxalochlorures mixtes renfermant dans une molécule deux métaux distincts.

La même solution chaude dissout les oxalates de fer (ferreux), de nickel, de cobalt, etc.; les formiates des terres rares.

Stabilité du sel hydraté. — Les gros cristaux de sel hydraté sont déliquescents; abandonnés à l'air, ils prennent de l'eau et forment bientôt une solution.

J'ai reconnu d'autre part qu'ils s'effleurissent et se déshydratent dans l'air sec, contrairement à l'opinion de Scheele. Des cristaux abandonnés pendant 15 jours sous une cloche en présence d'acide sulfurique s'étaient effleuris de manière que la partie centrale du cristal ne fut pas atteinte. Les parties effleuries, chauffées jusqu'à 105° dans un courant de gaz chlorhydrique, perdirent exactement $5H^2O$ en se transformant, comme nous l'avons vu précédemment, en sel monohydraté.

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3 6H^2O$ en $PrCl^3 H^2O$).
Perte en poids	25,42	25,38

Ainsi, dans un air sec, le chlorure à $7H^2O$ se transforme en sel à $6H^2O$ identique au chlorure de néodyme. L'existence de ce nouvel hydrate se trouve ainsi démontrée.

Ce n'est pas tout. Le chlorure $PrCl^3 6H^2O$ se déshydrate lui-même quoique plus lentement et, après un séjour

de 3 mois dans l'air sec, le sel avait déjà perdu près de 3^{mol} d'eau. En effet, le dosage du métal dans le sel ainsi desséché a donné la teneur suivante :

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3 3H^2O$).
Praséodyme.............	46,45	46,67

La déshydratation pouvait d'ailleurs être continuée.

Pour préparer l'hydrate à $6H^2O$, il convient donc d'arrêter la dessiccation avant que les cristaux du sel à $7H^2O$ soient complètement effleuris; en isolant la portion inattaquée, on obtient l'hydrate correspondant au sel de néodyme.

Sel $PrCl^3H^2O$. — J'ai indiqué dans le Chapitre relatif à la préparation des sels anhydres comment j'ai mis en évidence l'existence d'un chlorure monohydraté $PrCl^3H^2O$. J'ai effectué quelques recherches avec ce sel.

La composition de ce corps est une conséquence de son mode de production; j'en ai fait l'analyse pour en vérifier la formule.

Le métal a été dosé sous forme de sulfate :

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3H^2O$).
Praséodyme.........	53,00	53,01

Dans un autre essai, où le chlorure avait été préparé à 140° au lieu de 110°, le sel monohydraté avait éprouvé un commencement de décomposition, de sorte que la teneur en praséodyme avait été trouvée un peu trop élevée :

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3H^2O$).
Praséodyme.........	54,10	53,01

Le gaz chlorhydrique entraîne donc déjà, très lentement il est vrai, la dernière molécule d'eau à 140°.

Le sel monohydraté se dissout dans l'eau rapidement, sans produire, comme le sel anhydre, le bruit d'un fer chaud. Deux expériences de dissolutions effectuées au calorimètre sur les poids respectifs de $1^g,4772$ et 1,630 de

substance ont donné la même valeur pour la chaleur de dissolution à 18° :

$$PrCl^3H^2O_{sol.} + Aq = PrCl^3_{diss.} + 28^{Cal},9.$$

Propriétés du sel anhydre. — J'ai indiqué précédemment les divers procédés suivis pour la préparation du chlorure anhydre de praséodyme, j'en ferai connaître maintenant les propriétés. Le sel se présente sous la forme d'une poudre d'un vert assez faible qui fond au-dessous de 1000° quand on la chauffe dans un courant de gaz chlorhydrique, en formant un liquide de teinte plus foncée, presque noir. Vers la température de fusion, ou même au-dessus, la tension de vapeur du sel est très faible. En le maintenant en effet dans ces conditions, on n'a pu sublimer sur les parois du tube qu'une quantité de sel correspondant à une variation de poids négligeable.

La température de fusion a été déterminée en opérant comme je l'avais fait pour le chlorure de néodyme. La liquéfaction commence avant que le millivoltmètre marque 85; quand le produit est fondu et qu'on le laisse refroidir lentement, l'aiguille reçoit une impulsion à 84 et remonte par suite de la solidification du sel surfondu à $84\frac{1}{3}$. On peut considérer la température correspondante comme la valeur de fusion la plus probable, soit 818°, celle-ci restant toutefois un minimum. Le chlorure de praséodyme a son point de fusion plus élevé que celui du néodyme :

Praséodyme...........	818°
Néodyme..............	785°

Le sel fondu se prend par refroidissement en une masse cristallisée, de laquelle se dégagent partiellement de longues aiguilles avec des faces nettes. La déliquescenee du sel n'a pas permis de déterminer à quel système appartiennent ces aiguilles. En tout cas, le chlorure de praséodyme est identique comme aspect, sauf la couleur, au chlorure de néodyme; ces deux chlorures sont certaine-

ment isomorphes. Ils ressemblent, d'ailleurs, d'une façon frappante à certaine variété d'arragonite connue sous le nom d'*arragonite bacillaire*.

Densité. — J'ai déterminé la densité du sel fondu en opérant dans le nitrobenzène pur par la méthode classique du flacon. Deux expériences concordantes ont donné, comme moyenne pour la densité à 18°,

$$d_4^{18} = 4{,}017,$$

correspondant à un volume moléculaire de 61,48, tandis que le volume moléculaire du chlorure de néodyme a été trouvé égal à 59,60.

Dissolvants. — J'ai effectué de nombreux essais dans le but de trouver des dissolvants variés du chlorure. J'avais en vue un double but : trouver un dissolvant du chlorure de praséodyme qui ne soit pas en même temps un dissolvant du chlorure de néodyme, ou du moins qui se présente avec des coefficients de solubilité très différents pour les deux sels, et en même temps chercher s'il n'existerait pas un dissolvant organique ionisant, sans action sur le métal, de manière à constituer une méthode de préparation de l'élément d'une application facile. Je dois dire que jusqu'ici je n'ai rien trouvé de bien net dans l'une ou l'autre direction.

Très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chlorure anhydre ne se dissout ni à chaud ni à froid dans les chlorures métalloïdiques, arsénieux, phosphoreux, stannique, etc. Les carbures d'hydrogène, le chloroforme ne le dissolvent pas davantage.

La solution alcoolique évaporée dans un espace clos, en présence d'acide sulfurique, abandonne un corps cristallisé constitué par une combinaison du chlorure et de l'alcool.

Un grand nombre de bases organiques, mises au contact du sel à chaud ou à froid, ne l'ont pas dissous d'une façon sensible.

Des essais ont été faits avec l'aniline, la diméthylaniline, la toluidine, l'isobutylamine, la métaxylidine, la pipéridine, la diphénylamine fondue, la nicotine, etc. La toluidine et l'aniline n'en dissolvent que des traces; la phénylhydrazine en dissout davantage.

J'ai examiné d'une façon plus approfondie l'action de la pyridine, comme je l'avais fait pour le chlorure de néodyme.

Le sel en excès est abandonné longtemps au contact de pyridine pure et sèche, la solution verdit et manifeste ainsi une dissolution.

On a dosé ensuite dans un poids connu de la solution la quantité de praséodyme contenu sous forme de sulfate. 100^g de la solution contiennent à la température ordinaire $2^g,10$ de sel, ou 100^g de pyridine dissolvent $2^g,14$ de sel anhydre. Comme 100^g de pyridine dissolvent $1^g,8$ de chlorure de néodyme, on voit que l'ordre de solubilité des deux sels est le même aussi bien dans l'eau que dans la pyridine.

La solution de pyridine évaporée en présence d'acide sulfurique a abandonné un produit vert qui n'était pas bien cristallisé comme dans le cas du néodyme, mais présentait un aspect pâteux. On a cherché à arrêter l'évaporation avant l'efflorescence du corps, puis on l'a soumis à l'analyse. J'ai trouvé ainsi, dans un seul dosage,

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3 2C^5H^5Az$).
Praséodyme.........	34,45	34,69

La combinaison de pyridine formée paraît donc contenir 2^{mol} de pyridine, alors que le sel de néodyme dans les mêmes conditions s'est combiné avec 3^{mol}.

La solution pyridique portée à l'ébullition se trouble et donne un précipité gélatineux vert qui repasse en solution par refroidissement. Cette remarque est intéressante, car le précipité formé dans les mêmes conditions

par le néodyme ne se redissout pas. J'ai l'intention d'examiner de plus près cette particularité, et de revoir également l'action de la phénylhydrazine sur ces deux sels.

La quinoléine ne dissout pas de praséodyme et ne se combine pas avec le chlorure.

Chaleur de dissolution dans l'eau. — Le chlorure se dissout immédiatement dans l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge, indice de la grande quantité de chaleur dégagée.

J'ai déterminé la grandeur de cette chaleur en effectuant deux expériences avec 300^g d'eau et des poids de substance respectivement égaux à $2^g,2376$ et $1^g,1313$. Les valeurs trouvées, $33^{Cal},4$ et $33^{Cal},58$, donnent une moyenne de $33^{Cal},9$ à la température de $18°$.

$$PrCl^3_{sol.} + Aq = PrCl^3_{diss.} + 33^{Cal},50.$$

Le chlorure de néodyme avait donné une quantité de chaleur un peu plus élevée : $+ 35^{Cal},4$.

La comparaison des chaleurs de dissolution des hydrates $PrCl^3 7H^2O$, $PrCl^3 H^2O$ permet de calculer les chaleurs d'hydratation de ces sels

$$PrCl^3 7H^2O_{sol.} + Aq = PrCl^3_{diss.} + 5^{Cal},3,$$
$$PrCl^3 \ H^2O_{sol.} + Aq = PrCl^3_{diss.} + 28^{Cal},9.$$

On en déduit

$$PrCl^3_{sol.} + 7H^2O_{sol.} = PrCl^3 7H^2O_{sol.} + 18^{Cal},4,$$
$$PrCl^3_{sol.} + H^2O_{sol.} = PrCl^3 \ H^2O_{sol.} + 3,2,$$
$$PrCl^3 H^2O_{sol.} + 6H^2O_{sol.} = PrCl^3 7H^2O_{sol.} + 14,8.$$

Alors que $7H^2O$ se fixent sur le chlorure de praséodyme avec un dégagement de chaleur de $18^{Cal},4$, $6H^2O$ seulement se portent sur le sel de néodyme avec un dégagement un peu plus élevé, $19^{Cal},4$. Comme les molécules les plus stables partent dans les mêmes conditions et, par conséquent, ont sensiblement les mêmes pressions de dissociation à la même température, il en résulte que leur

fixation correspond à une même tonalité thermique, et que, par suite, les dernières molécules d'eau sont fixées plus solidement dans le sel de néodyme que dans celui de praséodyme. C'est ce que les expériences précédentes ont démontré. Le chlorure de néodyme n'est pas efflorescent à la température ordinaire dans un milieu sec.

Chaleur de formation du sel anhydre. — Les données thermiques, établies au cours de ce Mémoire, permettent de déterminer la chaleur de formation du chlorure à partir de l'oxyde anhydre, ou bien encore à partir de ses éléments si l'on y joint la chaleur de combustion du métal mesurée par Muthmann et Weiss,

$$PrCl^3{}_{sol.} + Aq = PrCl^3{}_{diss.} + 33^{Cal},5,$$
$$Pr^2O^3{}_{sol.} + 6\,HCl_{diss.} = 2\,PrCl^3{}_{diss.} + 3\,H^2O_{liq.} + 106^{Cal},2.$$

On en déduit, par l'application du principe de l'équivalence,

$$Pr^2O^3{}_{sol.} + 6\,HCl_{gaz.} = 2\,PrCl^3{}_{sol.} + 3\,H^2O_{sol.} + 147^{Cal},8.$$

La chaleur de formation du chlorure de néodyme, à partir des composés correspondants, a été trouvée égale à $143^{Cal},2$. Il est intéressant de comparer ces chaleurs de formation avec celles des autres chlorures métalliques anhydres en les rapportant à des quantités équivalentes d'oxydes contenant 1^{at} d'oxygène :

	Cal
Baryum.................	90,1
Calcium................	64,8
Praséodyme.............	49,3
Néodyme................	47,7
Magnésium..............	34,2

Le praséodyme et le néodyme, dans la liste des métaux classés suivant l'ordre des chaleurs de formation de leurs chlorures à partir des oxydes, viennent se placer entre le calcium et le magnésium.

M. Brauner (1), en effectuant l'ébullioscopie du chlorure

(1) Brauner, *Proc. chem. Soc.*, t. XVII, 1901, p. 65.

de praséodyme dans l'alcool absolu, a trouvé un poids moléculaire en parfaite concordance avec la formule $PrCl^3$, ce qui confirme une fois de plus la formule de tous les autres chlorures d'éléments rares.

Propriétés chimiques. — Le chlorure de praséodyme, comme il était facile de le prévoir, n'est pas réductible par l'hydrogène, celui-ci constituera donc pour le chlorure un az inerte pourvu qu'il soit rigoureusement sec.

Il n'en sera pas de même de l'oxygène et de l'eau, le chlorure sera d'autant plus sensible à leur action que la température sera plus élevée, comme cela résulte de la discussion de l'équation d'équilibre. Aussi le chlorure comme celui de néodyme ne peut être manié à haute température que dans des gaz *rigoureusement secs,* la plus faible pression de vapeur d'eau dans les gaz ou vapeurs circulant autour du chlorure amenant une décomposition progressive du sel. J'insiste, une fois pour toutes, sur ces précautions qui devront être prises dans l'étude des chlorures de tous les métaux rares.

Un courant d'air sec passant sur le chlorure fondu le décompose avec mise en liberté de gaz chlorhydrique, le produit passe progressivement de l'état liquide à l'état solide par suite de sa transformation en oxychlorure infusible dans les conditions de l'expérience. On suit d'ailleurs les progrès de la réaction par le changement de teinte, le chlorure fondu ayant une teinte foncée, tandis que l'oxychlorure a une teinte claire. L'oxychlorure ainsi préparé est bien cristallisé, il s'accumule sur les parois de la nacelle parce que le chlorure fondu grimpe le long des parois, attiré par les petites quantités d'oxychlorure formées dès le début à la surface.

2g,2102 de sel ont éprouvé une perte de 0g,4924 :

	Trouvé.	Calculé ($PrCl^3$ en $PrOCl$).
Perte en poids.......	22,28	22,26

D'ailleurs, l'action de l'oxygène s'arrête à l'oxychlorure; en prolongeant le passage du courant pendant 1 heure, le poids d'oxychlorure n'a pas été modifié.

La vapeur d'eau entraînée sur le chlorure fondu par un courant d'hydrogène a produit exactement la même réaction avec le même arrêt. L'oxychlorure obtenu se présente avec le même aspect :

	Trouvé.	Calculé.
Perte	22,34	22,26

Le chlorure de praséodyme abandonné pendant plusieurs années, en tube scellé, au contact du chlore liquide n'a éprouvé aucune modification, il ne s'est pas dissous et n'a pas cristallisé.

L'action du gaz iodhydrique sec permet, comme on le sait, de transformer un chlorure en iodure; j'en ai fait l'application au chlorure de praséodyme. La discussion de l'équation d'équilibre

$$PrCl^3_{sol.} + 3HI_{gaz.} \rightleftharpoons PrI^3_{sol.} + 3HCl_{gaz.} + Q,$$

où Q est négatif par analogie avec l'équation semblable du néodyme, conduit à opérer à la température la plus élevée possible et, d'autre part, il importe d'éviter la fusion du mélange solide pendant la réaction, sinon le contact entre le chlorure et le gaz réagissant devient imparfait et l'achèvement de la transformation devient impossible. L'opération a été conduite comme dans le cas du néodyme. J'ai effectué quatre opérations en ne chauffant le chlorure que lorsque le gaz iodhydrique est rigoureusement pur. La conduite de l'expérience est délicate, il faut abaisser la température à une phase convenable de la réaction qui correspond au passage par le mélange eutectique du chlorure et de l'iodure, puis on relève ensuite peu à peu la température de manière à suivre en quelque sorte les courbes de fusibilité du système binaire $PrCl^3$ et PrI^3, mais sans jamais atteindre cette courbe.

Les augmentations de poids trouvées ont été les suivantes :

		Calculé.
I	106,02	»
II	106,40	111,13
III................	107,62	»
IV................	109,4	»

Il est assez difficile d'obtenir la transformation des dernières traces d'iodure; dans les deux premières expériences on n'avait pas évité la fusion d'une petite quantité du mélange. L'iodure de praséodyme éprouve, au refroidissement, une variation de teinte caractéristique d'un changement d'état.

J'ai étudié de même l'action du gaz bromhydrique qui m'a conduit à la préparation du bromure de praséodyme, à condition d'opérer toujours avec les précautions indiquées plus haut. J'ai fait seulement deux expériences :

	Trouvé.	Calculé.
Augmentation de poids..	50,7	54,04
»	53,75	»

Dans la première, la fusion n'avait pas été évitée et la réaction n'avait pas été poursuivie; dans la deuxième, on a répété le traitement jusqu'à obtenir un poids constant.

Le bromure de praséodyme fondu est noir, par refroidissement il cristallise en un amas d'aiguilles transparentes et reprend, à la température ordinaire, une teinte verte un peu différente de la teinte verte du chlorure initial.

Pour terminer, je résume les propriétés du chlorure de praséodyme établies dans ce Mémoire, en les comparant aux propriétés correspondantes du sel de néodyme. J'indique également les formules des corps nouveaux préparés au cours de cette étude.

	Praséodyme.	Néodyme.
Chaleur de dissolution des oxydes dans l'acide chlorhydrique étendu	$106^{Cal},2$	$105^{Cal},5$
Solubilité des sels anhydres dans 100 d'eau vers 15°.....	$103^{g},9$	$98^{g},7$
Solubilité des sels anhydres dans 100 de pyridine vers 15°.	$2^{g},14$	$1^{g},8$
Densité des solutions aqueuses saturées à 13°.............	d_4^{16} 1,68	d_4^{15} 1,74
Densité des sels anhydres	d_4^{18} 4,017	d_4^{18} 4,195
Volumes moléculaires des sels anhydres..................	61,48	59,60
Températures de fusion des sels hydratés	$7H^2O$ 105°-106°	$6H^2O$ 126°
Températures de fusion des sels anhydres..................	818°	785°
Chaleur de dissolution dans l'eau des sels hydratés......	$7H^2O + 5^{Cal},3$	$6H^2O + 7^{Cal},6$
Chaleur de dissolution des sels monohydratés	$+28^{Cal},9$	?
Chaleur de dissolution des sels anhydres..................	$+33^{Cal},50$	$+35^{Cal},40$
Chaleurs de formation des sels anhydres à partir des oxydes et du gaz chlorhydrique avec formation d'eau solide (rapportées à Cl^2)..............	$+49^{Cal},3$	$+47^{Cal},7$

De part et d'autre, on a préparé les corps suivants :

$PrCl^3 7H^2O$	»
$PrCl^3 6H^2O$	$NdCl^3 6H^2O$
$PrCl^3 H^2O$	$NdCl^3 H^2O$
$PrCl^3$	$NdCl^3$
$PrCl^3 2C^5H^5Az$?	$NdCl^3 3C^5H^5Az$
$PrOCl$	$NdOCl$
PrI^3	NdI^3
$PrBr^3$	$NdBr^3$

LE CHLORURE DE SAMARIUM;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Le chlorure hydraté de samarium a été préparé par Clève (1) sous la forme de grandes tables jaunes de formule $SmCl^3 6H^2O$. Je l'ai préparé par dissolution de l'oxyde de samarium dans la solution chlorhydrique. On l'obtient cristallisé soit par le refroidissement de sa solution aqueuse suffisamment concentrée, soit par évaporation à froid de cette même solution. Il se dépose alors en cristaux isolés bien formés qui se réunissent ensuite en une masse de gros cristaux agglomérés quand on poursuit l'évaporation. Ces cristaux se présentent sous la forme de belles tables un peu jaunes, déliquescentes, ce qui rend difficile leur étude cristallographique. Ils paraissent orthorhombiques. Examinés au microscope polarisant, en lumière parallèle, les cristaux s'éteignent suivant leur axe d'allongement. La diagonale de la face rhombe correspondant à l'extinction fait un angle voisin de 32° avec les côtés du losange.

J'ai effectué un dosage de samarium dans le sel obtenu et constaté qu'il correspond bien avec le sel de Clève. Le samarium se dose commodément sous forme de sulfate comme le praséodyme et le néodyme, en prenant les mêmes précautions. Le sel avait été préalablement essoré aussi soigneusement que possible.

	Trouvé.	Calculé (Sm = 148).	Calculé (Sm = 150).
Samarium	41,08	40,83	41,15

En prenant pour le poids atomique du samarium la va-

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 94.

leur 148 qui avait été indiquée par Demarçay [1] on trouve une quantité trop élevée pour le samarium; or, avec un sel aussi déliquescent, une erreur ne peut se produire que dans l'autre sens; avec la valeur ancienne Sm = 150 à laquelle sont revenus les chimistes, la concordance est plus grande et l'erreur dans le sens prévu.

Chaleur de dissolution de l'oxyde de samarium dans l'acide chlorhydrique. — L'oxyde de samarium, préparé et soumis aux mêmes traitements que les oxydes de néodyme et de praséodyme, se dissout assez facilement dans les acides étendus, quoique, en général, un peu plus lentement que les oxydes précédents. La dissolution a été effectuée dans 500^{cm^3} de solution chlorhydrique demi-normale, vers 16°. Deux expériences avec des poids respectifs d'oxyde égaux à $1^{g},308$ et $1^{g},542$ ont donné une valeur moyenne de $94^{Cal},63$ par molécule d'oxyde Sm^2O^3.

$$Sm^2O^3{}_{sol.} + 6\,HCl_{diss.} = 2\,SmCl^3{}_{diss.} + 3\,H^2O_{liq.} + 94^{Cal},63.$$

En opérant avec un oxyde provenant de la calcination d'un oxalate précipité dans la solution du chlorure, j'ai obtenu 90^{Cal} au lieu de $94^{Cal},6$; la comparaison de ces nombres montre la nécessité d'éviter la formation de l'oxalochlorure qui apporte de l'oxychlorure dans le produit calciné.

Cette valeur est notablement inférieure à la chaleur de dissolution des oxydes de praséodyme et de néodyme $106^{Cal},2$ et $105^{Cal},5$; elle indique immédiatement un écart plus faible entre les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure et manifeste par là même une fonction basique moins accentuée.

Poids moléculaire du sel. — La fixation du poids moléculaire et de la formule du chlorure de néodyme [2] entraîne comme conséquence la formule des chlorures des

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1185.

(2) *Voir* ces *Annales*, p. 31.

métaux voisins, eu égard à l'isomorphisme des sels de même acide. J'ai tenu cependant à examiner la grandeur de l'abaissement moléculaire fourni par le sel en solution aqueuse. Deux expériences ont été effectuées en me plaçant dans les conditions indiquées par Raoult, c'est-à-dire avec des concentrations susceptibles de fournir un abaissement voisin de 1°. On sait, comme l'a montré Raoult, qu'il existe pour de semblables concentrations une relation entre la constitution du sel et l'abaissement, relation identique d'ailleurs à celle qui se retrouve pour les dissolutions infiniment étendues, mais avec un coefficient différent pour chaque radical constituant. J'ai fait deux expériences, voici les détails pour l'une de ces expériences :

Eau	50g
$SmCl^3 6H^2O$	2g,9625

5g,925 pour 100 du dissolvant

Abaissement mesuré	1°,07
Abaissement moléculaire ($H = 364,5$)	65,8

Dans une expérience, j'ai trouvé 65,4, soit en moyenne 65,6. Raoult a trouvé les abaissements moléculaires suivants pour les sels formés comme le chlorure de samarium par un radical métallique trivalent et trois radicaux acides monovalents :

$AlCl^3$	64,5
$CrCl^3$	65
$(AzO^3)^3Al$	65,4
$SmCl^3$	65,6

Si le samarium était divalent, la formule du sel serait $SmCl^2 4H^2O$ et l'abaissement moléculaire serait ramené à 43,6. Or un semblable sel constitué par un radical métallique divalent et deux radicaux acides monovalents devrait fournir d'après Raoult un abaissement de $20 \times 2 + 8 = 48$. La concordance entre les nombres du Tableau et l'écart sensible présenté pour les deux derniers me

semblent apporter une vérification suffisante à la formule $SmCl^3 6H^2O$.

Préparation et propriétés du sel anhydre. — J'ai indiqué dans un Mémoire précédent [1] les différentes méthodes suivies pour préparer le chlorure de samarium anhydre. La quantité d'eau perdue dans la déshydratation effectuée en milieu chlorhydrique a permis de vérifier encore l'exactitude de la formule de l'hydrate $SmCl^3 6H^2O$. J'ai d'ailleurs eu l'occasion d'analyser plusieurs fois le chlorure de samarium préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes. Je cite les résultats de quelques-unes de ces analyses :

	Trouvé.	Calculé.
Samarium..............	58,32; 58,36	58,47
Chlore.................	41,23; 41,30; 41,50	41,52

Le chlorure anhydre, qui se présente sous la forme d'une poudre faiblement jaune, peut être facilement fondu en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique; sa teinte se fonce quand la température s'élève et devient brun chocolat.

Le liquide épais qui résulte de la fusion se prend en une masse transparente de cristaux enchevêtrés de telle sorte que la surface plane du sel fondu soit remplacée par des aiguilles bien formées émergeant de la masse sur une longueur pouvant atteindre plusieurs centimètres.

L'extrémité libre de ces aiguilles présente des faces bien nettes qui n'ont pu être étudiées à cause de l'extrême déliquescence du sel.

L'ensemble de ces cristaux rappelle par son aspect, d'une manière frappante, la variété d'arragonite connue sous le nom d'*arragonite bacillaire.*

Densité du chlorure anhydre. — La densité a été prise dans le nitrobenzène pur en utilisant la méthode du flacon.

---

(1) *Voir* ces *Annales*, p. 364.

Deux expériences ont donné la valeur moyenne $d_4^{18} = 4,465$ conduisant à 57,44 comme volume moléculaire. Le chlorure voisin de néodyme avait un volume moléculaire de 59,6.

Température de fusion. — J'ai effectué cette détermination en opérant comme je l'avais fait avec les chlorures anhydres précédents. La température a été trouvée sensiblement inférieure à la température de fusion des chlorures de praséodyme et néodyme; elle est voisine de 686°, au lieu de 818° et 785° pour les deux autres.

Jusque vers 1000°, la tension de vapeur du chlorure est extrêmement faible et c'est à peine si l'on obtient après 1 heure de chauffe un léger voile de sel sublimé correspondant d'ailleurs à un poids négligeable.

Chaleur de dissolution dans l'eau. — Le sel anhydre est très soluble dans l'eau : projeté en quantité un peu notable, il produit le bruit d'un fer chaud. J'ai effectué sa dissolution dans le calorimètre en opérant dans 50^{vol} d'eau vers 17°. Deux expériences ont été faites l'une avec $3^g,473$ et l'autre avec $4^g,1237$ de substance; elles ont donné $37^{Cal},6$ et $37^{Cal},2$, soit une moyenne de $37^{Cal},4$ par molécule de sel anhydre

$$SmCl^3{}_{sol.} + Aq = SmCl^3{}_{diss.} + 37^{Cal},4.$$

Chaleur de formation à partir de l'oxyde et du gaz chlorhydrique. — En combinant les chaleurs de dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique et du chlorure dans l'eau, on peut calculer la chaleur de formation à partir de l'oxyde; je l'ai trouvée égale à $128^{Cal},4$:

$$Sm^2O^3{}_{sol.} + 6HCl_{gaz.} = 2SmCl^3{}_{sol.} + 3H^2O_{sol.} + 128^{Cal},4.$$

Solubilité dans la pyridine. — Le chlorure anhydre de samarium est très soluble dans l'alcool absolu en formant un composé d'addition que je n'ai pas étudié. Il se dissout également dans la pyridine et un simple essai dans un tube indique immédiatement que sa solubilité est plus

grande que celle des chlorures de didyme. Quand on porte cette liqueur à l'ébullition, il se dépose aussitôt un précipité gélatineux, si bien que tout le liquide se prend en masse et qu'il devient possible de retourner le tube sans rien renverser; par refroidissement la liqueur redevient claire et limpide. Je reviendrai plus tard sur cette propriété étudiée comparativement avec les chlorures anhydres des métaux voisins.

J'ai déterminé la solubilité du sel dans la pyridine à la température ordinaire. J'ai prélevé un poids connu de la solution en équilibre avec le sel, puis j'ai dosé la quantité de samarium contenu dans la solution. 100^g de la solution contiennent 6^g de chlorure anhydre, autrement dit 100^g de pyridine dissolvent $6^g,38$ de sel.

Une autre portion de solution a été maintenue sous une cloche en présence d'acide sulfurique et l'évaporation a été arrêtée quand les parties du sel déposées sur les bords de la paroi commençaient à s'effleurir; on a ensuite dosé le samarium :

	Trouvé.	Calculé ($SmCl^3 3 C^5H^5Az$).
Samarium	29,7	30,3

Si l'on tient compte des difficultés que présente l'arrêt de l'évaporation au moment convenable, on peut considérer le résultat précédent comme suffisant pour caractériser l'existence de la combinaison $SmCl^3 3 C^5H^5Az$.

La concordance entre la formule de cette combinaison et celle du néodyme en apporte en quelque sorte la confirmation.

Le chlorure de samarium ne se dissout pas sensiblement dans la quinoléine; il ne paraît pas non plus s'y combiner quand on l'abandonne pendant longtemps au contact de la base.

Action du gaz ammoniac (1). — L'action du gaz am-

(1) Matignon et Trannoy, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 141.

moniac a été étudiée avec la collaboration de M. Trannoy. Le chlorure anhydre absorbe des quantités considérables de gaz ammoniac dès la température ordinaire en augmentant beaucoup de volume et prenant une teinte plus blanche. Le gaz ammoniac a été desséché en lui faisant traverser successivement de longues colonnes de soude fraîchement fondue suivies de colonnes remplies de sodium en filaments ou mieux encore remplies de sodium pulvérisé. La dessiccation par le sodium donne d'excellents résultats toutes les fois qu'on ne craint pas la présence de l'hydrogène dans le gaz ammoniac. J'insiste ici sur l'emploi du sodium pulvérisé comme agent de dessiccation ou même comme agent chimique dans certaines réactions. On obtient ce sodium en poudre aussi fine qu'on le désire, en le broyant à l'abri de l'humidité avec une certaine quantité de sel marin fraîchement fondu, le sodium commence par s'écraser et la pulvérisation se fait mal, puis, quand la division commence à se faire, elle progresse rapidement et fournit à la fin du sodium en poudre. On a donné ainsi au métal divisé dans un corps inerte, le sel marin, une surface considérable et par suite une puissance de dessiccation du même ordre.

M. Trannoy et moi avons étudié systématiquement les diverses combinaisons qui se forment dans cette réaction. A cet effet, nous avons laissé séjourner le chlorure dans un tube scellé avec du gaz ammoniac liquéfié préalablement bien desséché. On a laissé partir lentement l'excès de gaz à l'ouverture du tube suffisamment refroidi et déterminé par la chaleur la décomposition successive des combinaisons à leur température de dissociation sous la pression atmosphérique.

Le tube, maintenu d'abord dans le chlorure de méthyle à — 23° jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, a été porté progressivement de — 23° à 390° en maintenant la température constante quand un commencement

de dégagement d'ammoniac indiquait que l'on atteignait la température de dissociation de l'un des composés.

Les opérations ont été faites successivement dans un bain-marie, un bain d'huile et un bain de nitrates.

Le tube contenait primitivement $7^{g},950$ de chlorure pur $SmCl^3$.

La substance ammoniacale ne perd point d'ammoniac quand on la porte lentement de $-23°$ à $10°$ (température du laboratoire); on pèse alors le tube qui la contient et l'on continue à chauffer. A partir de 15° le gaz ammoniac commence à se dégager en indiquant l'existence d'une combinaison dissociable sous la pression atmosphérique à cette température. Le dégagement gazeux se poursuit pendant 5 heures pour s'arrêter définitivement même lorsque la température est amenée à 30°. On a recueilli 1361^{cm^3} de gaz ramenés à 0° et 760^{mm} et constaté une variation de poids de $1^{g},075$. En admettant le départ de AzH^3 pour $SmCl^3$, on calcule 1382^{cm^3} de gaz et une variation de poids de $1^{g},0538$.

La même méthode a été appliquée jusqu'au départ complet du gaz ammoniac; les résultats des observations sont résumés dans le Tableau suivant :

	Température de décomposition.	Perte de poids de la substance. Trouvé.	Calculé.	Volume de AzH^3 recueilli. Trouvé.	Calculé.
	° °			cm³	cm³
$2AzH^3$...	15– 30	1,075	1,0538	1361	1382
$15AzH^3$...	40	0,795	0,7903	?	1037
$3AzH^3$...	76– 84	1,609	1,5807	2069	2073
$1AzH^3$...	105–115	1,043	1,0538	693	691
$1AzH^3$...	155–260			647	691
$1AzH^3$...	200–210	0,9928	1,0538	648	691
$1AzH^3$...	240–246			630	691
$1AzH^3$...	375–385	0,483	0,5269	661	691

A la température de 385°, des fumées sont apparues annonçant un commencement de décomposition, on

a cessé l'expérience avant le départ complet de l'ammoniac comme l'indique le dernier nombre 0,483 au lieu de 0,5269.

Le poids de la matière qui reste actuellement dans le tube a été trouvé égal à 8g,036 ; on y a recherché et dosé l'ammoniaque restant, soit 0g,045. Ce poids additionnel corrige exactement le poids trop faible d'ammoniac recueilli dans la dernière dissociation.

		Trouvé.	Calculé.
1 AzH^3...	375°-385°	0,528	0,5269

Enfin le chlorure de samarium anhydre pèse ainsi, à la fin de l'expérience, 8g,036 — 8g,045 = 7g,991 au lieu de 7g,950 pesée initiale. La petite différence présentée par ces deux nombres peut tenir à des traces d'humidité absorbées par le chlorure pendant ces longues manipulations.

Le chlorure de samarium forme donc avec le gaz ammoniac huit combinaisons dissociables sous la pression atmosphérique à des températures voisines des températures indiquées en t :

		t.	T.	Q.
		o	o	Cal
$SmCl^3$	AzH^3.....	375	648	20,7
	2 AzH^3.....	240	513	16,4
	3 AzH^3.....	200	473	15,1
	4 AzH^3.....	155	428	13,7
	5 AzH^3.....	105	378	12,1
	8 AzH^3.....	76	349	11,2
	9,5 AzH^3.....	40	313	10,0
	11,5 AzH^3.....	15	288	9,2

En appliquant la loi de constance de la variation d'entropie relative aux combinaisons ammoniacales, telle qu'elle a été énoncée et vérifiée par l'un de nous [1], on déduit immédiatement de la connaissance des températures absolues de dissociation T la chaleur dégagée Q

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.

dans la formation de ces combinaisons à partir de 1^{mol} de gaz ammoniac.

				Cal
$SmCl^3$	+	$AzH^3 = SmCl^3$	AzH^3	+20,7
	AzH^3 +	AzH^3 =	$2AzH^3$	+16,4
	$2AzH^3$ +	AzH^3 =	$3AzH^3$	+15,1
	$3AzH^3$ +	AzH^3 =	$4AzH^3$	+13,7
	$4AzH^3$ +	AzH^3 =	$5AzH^3$	+12,1
	$5AzH^3$ +	$3AzH^3$ =	$8AzH^3$	+33,6
	$8AzH^3$ +	$1,5AzH^3$ =	$9,5AzH^3$	+15
	$9,5AzH^3$ +	$2AzH^3$ =	$11,5AzH^3$	+18,4

On ne retrouve pas ici l'analogie si étroite entre les hydrates et les combinaisons ammoniacales. Le composé $SmCl^3 6H^2O$ n'a pas son correspondant dans la série ammoniacale, $SmCl^3 AzH^3$ correspond au monohydrate $SmCl^3 H^2O$ préparé par l'un de nous ([1]).

Comme toujours, la vitesse des réactions dissociantes a augmenté avec la température. A 15° et à 375° par exemple, le départ de quantités égales d'ammoniac exige respectivement 2 heures et demie et une demi-heure.

La molécule de chlorure de samarium fixe ainsi le gaz ammoniac en dégageant l'énorme quantité de chaleur de 147^{Cal}; dans les mêmes conditions le chlorure de néodyme dégage $147^{Cal},5$. Les combinaisons ammoniacales pour les deux chlorures ne se correspondent pas exactement, on a les deux séries suivantes :

$SmCl^3$	AzH^3	$NdCl^3$	AzH^3
	$2AzH^3$		$2AzH^3$
	$3AzH^3$		......
	$4AzH^3$		$4AzH^3$
	$5AzH^3$		$5AzH^3$
	$8AzH^3$		$8AzH^3$
	$9,5AzH^3$		......
	....		$11AzH^3$
	$11,5AzH^3$		....
			$12AzH^3$

([1]) *Comptes rendus,* t. XXXIV, 1902, p. 1308.

J'ajouterai une dernière remarque. La simplicité des formules de ces combinaisons d'addition s'accorde parfaitement avec la trivalence des métaux; si ces mêmes métaux étaient divalents, les composés précédents auraient des formules beaucoup plus compliquées.

L'exemple précédent démontre, une fois de plus, la sensibilité des méthodes physiques pour la résolution de certains problèmes chimiques.

L'action du gaz ammoniac sur le chlorure de samarium à température plus élevée conduit à la préparation d'un nouveau chlorure de samarium, le chlorure samareux.

Action de l'hydrogène. — Le gaz hydrogène, qui était sans action à température élevée sur les chlorures anhydres de praséodyme et de néodyme, réduit au contraire le chlorure samarique $SmCl^3$ à l'état de chlorure samareux $SmCl^2$.

Action de l'oxygène et de la vapeur d'eau. — L'oxygène et la vapeur d'eau décomposent le chlorure de samarium en formant un oxychlorure bien cristallisé $SmClO$. On obtient ce corps en belles lamelles brillantes micacées quand on arrête la transformation avant la fin, l'oxychlorure paraît se dissoudre dans le chlorure de samarium fondu, et cristallise par refroidissement. Quand on reprend la masse par l'eau, le chlorure se dissout tandis que l'oxychlorure reste dans l'eau sous forme de paillettes argentées très brillantes. Ces paillettes sont constituées par des tables rhomboïdales et rectangulaires agissant sur la lumière polarisée.

On obtient encore rapidement cet oxychlorure non cristallisé en chauffant simplement en moufle le chlorure hydraté. J'ai dosé le samarium sous forme de sulfate, l'attaque est très pénible et exige une pulvérisation préalable du produit; il est bon d'ailleurs de renouveler plusieurs fois l'attaque en procédant lentement. Tous les dosages, dans ces conditions, concordent avec la formule $SmClO$.

	Trouvé.	Calculé.
Samarium..........	74,40	74,44
	74,21	»
	75,00	»

Le dernier dosage a été effectué en attaquant l'oxychlorure par un mélange de carbonates alcalins, tenant compte de la partie restée inattaquée et précipitant le samarium par l'oxalate d'ammoniaque dans la partie soluble. Le samarium était définitivement pesé sous forme d'oxyde après calcination de l'oxalate.

Action de l'acide iodhydrique. — Le chlorure de samarium a été chauffé dans un courant de gaz iodhydrique bien pur et sec de manière à éviter autant que possible la fusion. Toutes les précautions qui avaient été prises dans le traitement semblable des chlorures de praséodyme et de néodyme ont été répétées ici.

$0^g,6418$ de chlorure ont éprouvé les augmentations de poids suivantes :

		Trouvé.	Calculé.
Après 1 heure et demie...	$0^g,5650$	88,03	107,00
» ...	$0^g,6553$	102,10	»

Pour activer un peu la réaction, il faut chauffer autant que possible sans atteindre la fusion. Dans le dernier traitement, une portion assez faible avait fondu à l'extrémité de la nacelle, elle a été séparée du reste de la masse avant de chauffer une troisième fois dans l'acide iodhydrique.

Après ce dernier traitement l'iodure a été analysé; on y a dosé l'iode et le samarium :

	Trouvé.	Calculé.
Iode.................	71,2	71,75
Samarium............	28,3	28,24

Chauffé vers 800°, l'iodure est absolument noir; quand la température s'abaisse, il devient successivement rouge

brique très foncé, ensuite rouge orangé foncé et enfin à la température ordinaire orangé très clair. Les variations de teinte se reproduisent en sens inverse quand on le chauffe.

Il n'existe aucune température pour laquelle le changement de teinte soit instantané, comme le fait avait été constaté pour l'iodure de néodyme.

On peut reconnaître facilement la température à laquelle le gaz iodhydrique commence à réagir, il transforme d'abord les parties de chlorure situées à la surface en même temps que la teinte se fonce en très peu de temps.

Dans une première préparation, on avait chauffé de manière à fondre tout le produit, la transformation avait été continuée avec le mélange liquide; dans ces conditions, à l'action iodurante du gaz iodhydrique se superpose une action réductrice de sorte qu'on obtient, après refroidissement, une masse fondue non homogène qui contient, quand la transformation n'est pas complète, un mélange de chlorures samarique et samareux et d'iodures samareux et samarique. Je reviendrai d'ailleurs sur cet iodure samareux.

Action de H^2S. — Le chlorure anhydre chauffé dans un courant de H^2S bien sec se décompose peu à peu avec formation d'acide chlorhydrique. Le produit donne d'abord un corps jaune qui se transforme ensuite en un corps brun foncé, ce corps est le sulfure de samarium. Le corps jaune intermédiaire est sans doute un sulfochlorure correspondant à l'oxychlorure. A la fin de l'expérience, on retrouve le corps brun recouvert par endroits d'une couche très mince d'un corps jaune, peut-être est-ce un oxysulfure résultant sans doute de l'intervention d'un peu d'eau. Il est en effet assez difficile d'obtenir un courant rapide et prolongé de gaz sulfhydrique sans qu'il y ait en même temps apport d'oxygène ou d'une petite quantité d'eau dont la présence finit toujours par se manifester à la longue sur des produits aussi sensibles aux moindres

traces d'humidité. $1^{g},8687$ de chlorure ont donné à la fin de l'expérience un poids de $1^{g},4466$.

	Trouvé.	Calculé (SmCl³ en Sm²S³).
Perte de poids....	22,58	22,80

$$2\,SmCl^3_{sol.} + 3H^2S_{gaz.} = Sm^2S^3_{sol.} + 6HCl_{gaz.}$$

La perte de poids est un peu inférieure à la quantité théorique. Dans le corps brun ainsi obtenu on a dosé le soufre en oxydant le sulfure par le brome en présence de l'eau. Les dosages du soufre sont un peu faibles, il se passe ici ce que nous avons déjà constaté avec le sulfure de néodyme. On a trouvé :

	Trouvé.			Calculé (Sm^2S^3).
Soufre......	22,47	23,61	23,68	24,24

On voit que le sulfure n'est pas encore tout à fait pur, comme le laissait voir d'ailleurs la très mince couche d'un corps jaune qui se remarquait en certains points de la surface.

Action de PH^3. — On a remplacé dans l'expérience précédente le gaz sulfhydrique par l'hydrogène phosphoré, dans le but de voir s'il serait possible d'obtenir dans ces conditions du phosphure de samarium. Nous ne connaissons, en effet, aucune donnée sur les chaleurs de formation des phosphures et il était difficile de se rendre compte, *a priori*, des chances de réussite de cet essai. L'hydrogène phosphoré est préparé par la méthode que M. Fonzes-Diacon (¹) et moi (²) avons indiquée en utilisant le phosphure d'aluminium ; on obtient ainsi un courant de gaz bien régulier. Deux essais ont montré qu'il n'y avait pas formation de phosphure dans ces conditions, mais réduction du chlorure de samarium avec formation

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1314.
(²) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1391.

du sel samareux; l'hydrogène phosphoré intervenant dans la réaction uniquement par son hydrogène.

En résumé, j'ai étudié les principales propriétés physiques, chimiques et thermochimiques du chlorure de samarium anhydre. Je résume ces propriétés en les groupant à côté des propriétés semblables des sels de néodyme et praséodyme.

	Samarium.	Néodyme.	Praséodyme.
Chaleur de dissolution des oxydes dans l'acide chlorhydrique étendu	$94^{Cal},6$	$105^{Cal},5$	$106^{Cal},2$
Densité des sels anhydres d_4^{18}.	4,465	4,195	4,017
Volumes moléculaires des sels anhydres	57,44	59,60	61,48
Températures de fusion des sels anhydres	686°	785°	818°
Solubilité dans 100 de pyridine vers 15°..............	$6^g,38$	$1^g,8$	$2^g,14$
Chaleurs de dissolution des sels anhydres dans l'eau....	$+37^{Cal},4$	$35^{Cal},40$	$33^{Cal},50$
Chaleurs de formation des chlorures à partir des oxydes et du gaz chlorhydrique avec formation d'eau solide (rapportées à Cl^2).............	$+42^{Cal},8$	$47^{Cal},7$	$49^{Cal},3$

Enfin je donne les formules des corps préparés au cours du présent travail, avec les formules des composés analogues pour le néodyme et le praséodyme :

$SmCl^3 6H^2O$	$NdCl^3 6H^2O$	$PrCl^3 7H^2O$
$SmCl^3 H^2O$	$NdCl^3 H^2O$	$PrCl^3 H^2O$
$SmCl^3$	$NdCl^3$	$PrCl^3$
$SmCl^3 3C^5H^5Az$	$NdCl^3 3C^5H^5Az$	$PrCl^3 2C^5H^5Az$?
$SmOCl$	$NdOCl$	$PrOCl$
SmI^3	NdI^3	PrI^3
Sm^2S^3	Nd^2S^3	Pr^2S^3

LE CHLORURE SAMAREUX;

PAR MM. CAMILLE MATIGNON ET E. CAZES.

Tandis que les chlorures de praséodyme et de néodyme sont irréductibles par l'hydrogène à la température de 1000° (¹), le chlorure de samarium perd lentement un atome de chlore et se transforme en un chlorure inférieur, le chlorure samareux (²).

Préparation par l'hydrogène. — On opère dans un tube épais en verre d'Iéna, car la réaction exige une température assez élevée pour se produire. On reconnaît que la réduction commence à la teinte noire que prend le chlorure porté à une température inférieure à son point de fusion. Si l'on cherche à ne pas s'écarter de la température de réaction commençante, le mélange des deux chlorures samareux et samarique atteint bientôt une proportion pour laquelle le point de fusion est égal ou inférieur à cette température. On ne peut donc pas éviter la fusion et, par suite, la réaction ne peut être conduite que très lentement. C'est un premier inconvénient auquel vient s'ajouter la difficulté de faire circuler, pendant 5 ou 6 heures, un courant d'hydrogène en évitant toute trace d'oxygène. Le liquide noir épais qui apparaît après la fusion bouillonne par suite du départ du gaz chlorhydrique, de sorte qu'il devient difficile d'éviter des projections quand on opère sur des quantités de matières un peu notables.

Le chlorure à réduire est placé dans une nacelle de porcelaine ou mieux dans une nacelle de platine qui peut se déformer et faciliter par suite la séparation du chlo-

(¹) Ces *Annales*, pages 34 et 398.

(²) MATIGNON et CAZES, *Bulletin de la Société philomathique*, 9ᵉ série, t. VI, 1904, p. 269; *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 83.

rure samareux des parois de la nacelle. Il vaut mieux opérer sur une quantité de chlorure assez faible à cause de la lenteur de la réduction, laquelle paraît peu éloignée des conditions limites de sa possibilité.

Dans une première opération, $0^g,5262$ de $SmCl^3$ ont perdu $0^g,0739$; dans une deuxième, $0^g,2725$ ont abandonné $0^g,0377$. Les résidus analysés ont donné les valeurs suivantes en chlore et en samarium :

	Trouvé.		Calculé pour $SmCl^2$.
	I.	II.	
Chlore	32,12	32,11	32,12
Samarium ...	67,98	67,84	67,87

Les pertes de poids concordent également avec la transformation de $SmCl^3$ en $SmCl^2$:

	Perte trouvée.	Calculée.
I....................	14,04	13,82
II....................	13,83	»

La réaction qui, dans les conditions où elle se produit, est réversible, peut s'écrire

$$SmCl^3 + \frac{1}{2}H^2 \rightleftharpoons SmCl^2 + HCl.$$

Dans une troisième expérience, on a obligé le gaz hydrogène chargé de gaz chlorhydrique à barboter à la sortie du tube dans un tube absorbant contenant une solution alcaline; on a reconnu que la quantité de gaz chlorhydrique produit était bien en relation avec la diminution du poids de chlorure samarique.

A cette action de l'hydrogène sur le chlorure se rattachent également les actions du phosphure d'hydrogène gazeux et du gaz iodhydrique à haute température. Ces deux gaz sont décomposés ou dissociés à température suffisamment élevée en hydrogène et vapeurs du métalloïde combiné; cet hydrogène réagit alors sur le chlorure et le réduit. Comme le phosphore ne décompose pas le chlorure, il en résulte que le phosphure d'hydrogène se com-

porte comme l'hydrogène lui-même, c'est ce qu'il a été possible de constater dans deux essais. L'acide iodhydrique transforme le chlorure en iodure avant de le réduire; si donc la température n'est pas trop élevée, il est possible de limiter là son action comme je l'ai montré; mais en chauffant davantage on obtient un mélange complexe des chlorures et iodures samareux et samariques. Si, en effet, on examine la masse fondue arrêtée avant sa complète transformation, on y distingue nettement des parties jaune clair et d'autres parties rouge brun. Ces dernières parties exposées à l'air prennent immédiatement la teinte rouge sang du chlorure samareux.

Préparation par AzH^3. — Nous avons pensé activer la réduction en remplaçant l'hydrogène par le gaz ammoniac. Cette substitution présente un double avantage. La vitesse de la réaction est légèrement augmentée et en outre le gaz ammoniac, liquéfié et abandonné longtemps au contact de la potasse ou de la soude fondue, présente toutes les garanties de dessiccation indispensables au maniement des chlorures anhydres des métaux rares.

Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le chlorure dans l'hydrogène pour éviter la formation de composés d'addition avec l'ammoniaque. Le chlorure samareux reste seul dans la nacelle séparé du chlorure d'ammonium volatil :

$$3\,SmCl^3 + 4\,AzH^3 = 3\,SmCl^2 + 3\,AzH^4Cl + Az.$$

Je cite quelques analyses du chlorure samareux ainsi préparé, en faisant remarquer qu'il est toujours difficile d'éviter la formation de traces d'oxychlorures et que la réduction complète reste encore lente avec l'ammoniaque.

	Trouvé.	Calculé $SmCl^2$.
Chlore	32,6	32,12
	32,9	»
Samarium	65,43	67,87
	65,01	»

Le samarium a été isolé des liqueurs où le chlore avait été précipité en formant l'oxalate peu soluble. Ce procédé de dosage, comme nous le verrons par la suite, ne comporte pas une bien grande précision, il donne toujours des valeurs trop faibles.

Préparation par l'aluminium. — Nous avons cherché à améliorer la préparation de cet intéressant chlorure en enlevant l'atome de chlore par l'aluminium. Ce dernier métal n'occupe pas, il est vrai, une place aussi avantageuse dans la classification des chlorures rangés suivant la grandeur de leur exothermicité que dans la liste des oxydes; autrement dit son affinité pour l'oxygène est relativement plus grande que pour le chlore. Néanmoins, il peut remplacer l'hydrogène avec bénéfice pour l'enlèvement du troisième atome de chlore à la molécule samarique; car le chlorure d'aluminium est irréductible par l'hydrogène. L'expérience a vérifié ces prévisions. La volatilité du chlorure d'aluminium rend l'opération particulièrement commode :

$$3\,NdCl^3 + Al = AlCl^3 + 3\,NdCl^2.$$

Il reste un résidu constitué par le sous-chlorure pur si l'on emploie l'aluminium en quantité théorique et à l'état pur. Nous nous sommes servi de poudre d'aluminium fraîche et non oxydée, après l'avoir préalablement dégraissée par plusieurs digestions avec la benzine ou l'éther de pétrole, tous deux bien secs, de manière à ne pas transformer en alumine une partie de la poudre. Le mélange est toujours fortement chauffé dans un courant lent d'hydrogène sec. Si cet hydrogène réduit un peu de chlorure, l'acide chlorhydrique qui en résulte agit sur l'aluminium et l'état final est le même que s'il n'y avait pas intervention d'hydrogène :

$$3\,SmCl^3 + 3\,H = 3\,SmCl^2 + 3\,HCl$$
$$3\,HCl + Al = AlCl^3 + 3\,H.$$

Il reste bien entendu que le mélange de chlorure avec

la quantité calculée de poudre d'aluminium doit être aussi intime que possible et réalisé cependant en se mettant à l'abri de toute intervention d'humidité.

Un dosage de samarium sous forme d'oxalate a donné la valeur suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Samarium	66,1	67,8

Le dosage sous forme d'oxalate a toujours fourni des nombres trop faibles.

Si une petite quantité d'eau vient à pénétrer dans le tube pendant la réaction, elle détruit une quantité équivalente de chlorures samareux ou samarique en les transformant en oxychlorure.

$$SmCl^3 + H^2O = SmClO + 2HCl,$$
$$SmCl^3 + H^2O = SmClO + HCl + H.$$

L'oxygène introduirait les mêmes impuretés :

$$SmCl^3 + O = SmClO + Cl^2,$$
$$SmCl^2 + O = SmClO + Cl.$$

En fait, dans beaucoup d'opérations, on a obtenu des traces d'oxychlorure qui avait cristallisé dans le chlorure fondu.

Dosage du samarium dans un mélange des trois métaux praséodyme, néodyme, samarium. — Il résulte des faits précédents que, si l'on chauffe dans l'hydrogène ou dans l'ammoniac un mélange des trois chlorures anhydres de praséodyme, néodyme et samarium, ce dernier seul sera réduit et ramené à l'état de chlorure samareux; la diminution du poids après la fin de la réaction sera proportionnelle à la quantité de samarium. Il sera intéressant de voir si le gadolinium qui avoisine le samarium de l'autre côté est susceptible de fournir dans les mêmes conditions un sous-chlorure. Dans tous les cas, en combinant cette réaction avec le fractionnement de MM. Urbain et Lacombe (1) en présence du bismuth, la séparation du samarium deviendra facile.

(1) Urbain et Lacombe, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 84.

Propriétés du chlorure samareux. — Le chlorure samareux, par la fusion duquel on est toujours passé pour le préparer, se présente sous la forme d'une masse cristalline brun foncé, dont la poudre est rouge brun. Examinée au microscope, cette poudre est rouge, transparente et cristalline. Le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le chloroforme, la pyridine, etc. ne dissolvent pas le chlorure samareux. L'alcool absolu qui dissout si facilement le chlorure samarique ne dissout pas le sous-chlorure et reste sans action sur lui à la température ordinaire.

Le chlorure samareux est immédiatement soluble dans l'eau en donnant une liqueur rouge brun très foncée ; cette coloration persiste et disparaît assez lentement si la liqueur n'est pas agitée en même temps qu'on aperçoit un dégagement gazeux. Si l'on agite la liqueur, la décoloration est presque immédiate.

Quand la coloration est disparue, la liqueur est trouble et contient en suspension un précipité blanc immédiatement soluble dans les acides chlorhydrique ou azotique étendus. Ainsi la disparition de la teinte foncée entraîne avec elle la formation d'un précipité et le dégagement d'un gaz. Ce gaz est de l'hydrogène. Nous avons eu l'occasion d'en faire plusieurs fois l'analyse eudiométrique.

Première analyse.

	cm³
Gaz	3,4
Oxygène ajouté	2,12
Après l'étincelle	0,82
Après absorption par la potasse	0,82
Après absorption par l'acide pyrogallique	0,26

On en déduit :

Oxygène restant	0,56
Oxygène combiné	1,56
Hydrogène correspondant	3,12
Résidu calculé	0,28

Le gaz est donc bien de l'hydrogène mêlé avec un peu d'air.

Deuxième analyse.

	cm³
Gaz	1,8
Oxygène ajouté	4,9
Après l'étincelle	4,0
Après absorption par la potasse	4,0
Après absorption par l'acide pyrogallique	résidu très faible

On en déduit :

Oxygène restant	4cm³, 0
Oxygène combiné	0,9
Hydrogène correspondant	1,8
Résidu calculé	0,0

Le gaz qui se dégage est donc bien de l'hydrogène.

Quant au précipité formé, il est constitué par de la samarine soluble immédiatement dans les acides ; le chlore est tout entier dans la solution. On comprend maintenant le mécanisme du phénomène; le chlorure samareux se dissout immédiatement dans l'eau en y donnant une solution de teinte foncée en rapport avec la coloration du sel lui-même, puis le chlorure décompose l'eau plus lentement en dégageant de l'hydrogène, tandis que les parties de la solution en contact avec lui absorbent sans doute l'oxygène. C'est du moins l'explication qui s'accorde avec la rapidité de la décoloration quand on agite à l'air la solution. On peut donc avoir simultanément les deux réactions suivantes qui conduisent au même état final :

$$6\,SmCl^2 + 3\,H^2O = 4\,SmCl^3 + Sm^2O^3Aq + 3\,H^2,$$
$$6\,SmCl^2 + 3\,O = 4\,SmCl^3 + Sm^2O^3Aq.$$

Quand on ajoute un peu d'acide azotique à la solution rouge qui vient d'être obtenue, la liqueur se décolore immédiatement, en même temps qu'il y a dégagement de vapeurs nitreuses. On n'obtient plus le précipité de samarine qui reste dissoute à la faveur de l'acide nitrique.

Quand on expose à l'air le chlorure samareux, il attire rapidement l'humidité de l'air, se dissout dans l'eau absorbée et la solution qui l'enveloppe lui donne rapidement une teinte rouge sang, ensuite la décomposition précédente se produit et à la longue il reste de la samarine imprégnée de la solution de chlorure samarique.

Le gaz ammoniac se fixe à froid sur le chlorure samareux en donnant des composés d'addition qui n'ont pas été étudiés.

Préparation de samarium pur à partir d'un mélange contenant du praséodyme et du néodyme. — Un mélange de sel des trois métaux précédents peut être transformé facilement en chlorures anhydres par l'une des méthodes exposées précédemment. Ce mélange soumis à l'action de l'hydrogène transformera le samarium en chlorure samareux, tandis que les autres seront inattaqués. Si l'on reprend maintenant par une grande quantité d'eau le produit de la réaction, le praséodyme, le néodyme et une fraction du samarium se dissoudront, il restera une partie insoluble constituée par la samarine pure.

S'il arrivait que de petites quantités d'eau s'introduisent pendant la réduction et donnent des traces d'oxychlorures, ceux-ci insolubles se trouveraient mêlés avec la samarine après la dissolution dans l'eau, mais la séparation ne présente aucune difficulté, car la samarine se redissout immédiatement en solution acide étendue, tandis que les oxychlorures cristallisés sont inattaqués.

Ce procédé a l'inconvénient de ne séparer que le tiers du samarium, le suivant vaut beaucoup mieux.

J'ai dit que le chlorure samareux était insoluble dans l'alcool absolu, les chlorures du didyme sont, au contraire, très solubles; il suffira donc de reprendre par l'alcool absolu le produit de la réduction du mélange des chlorures anhydres pour isoler le samarium à l'état pur.

Je n'ai pas essayé l'action de l'hydrogène ou du gaz ammoniac étendu sur le chlorure de lanthane; mais,

d'après la détermination que j'ai faite de ses constantes thermiques, je puis affirmer à l'avance que le chlorure de lanthane est irréductible, de sorte que la présence du lanthane ne nuira pas davantage à la séparation du samarium. Dès maintenant on voit qu'en combinant la méthode de séparation précédente avec la méthode de fractionnement au bismuth indiquée par MM. Urbain et Lacombe [1], il devient possible de séparer très rapidement le samarium de ses voisins.

J'ai l'intention, bien entendu, de développer les applications de cette méthode qui résulte immédiatement de l'existence et des propriétés d'un chlorure inférieur et de rechercher s'il existe d'autres chlorures inférieurs parmi les métaux rares.

J'ajouterai en terminant que j'ai adopté provisoirement, comme formule du chlorure samareux, la formule la plus simple, $NdCl^2$. Je n'ai pu trouver jusqu'ici un dissolvant me permettant d'en fixer la formule moléculaire.

L'iodure samarique est aussi facilement réductible par l'hydrogène en donnant l'iodure samareux. Je cite un dosage d'iode effectué sur le produit de la réaction :

	Trouvé.	Calculé.
I....................	62,30	62,87

L'iodure samareux donne une solution brun foncé, mais ne tirant pas sur le rouge sang, comme celle de l'iodure; abandonnée à l'air, cette solution se décolore à partir de la surface, en même temps qu'il apparaît un précipité gélatineux soluble entièrement dans les acides étendus. On retrouve ici les propriétés du chlorure samareux.

L'hydrogène, le gaz ammoniac, l'aluminium ont donc permis de préparer un nouveau type de composé du samarium, un sous-chlorure où probablement le samarium est divalent $SmCl^2$. C'est à ce nouveau type que se rattachent les carbures préparés par M. Moissan; dans l'ac-

---

[1] Urbain et Lacombe, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1166.

tion réductrice puissante du carbone sur les oxydes de terres rares à la température du four électrique, la combinaison de l'élément rare passe à son type de composé inférieur et les carbures formés ont une formule analogue à celle des éléments divalents C^2Ca, C^2Ba, C^2Pr, C^2Nd, C^2Sm, etc. Quand l'eau agit sur de semblables carbures, elle tend à donner de l'acétylène, avec mise en liberté d'un oxyde inférieur, lequel, à cause de ses propriétés réductrices et de son instabilité en présence de l'eau, fournit de l'hydrogène naissant qui réagit sur l'acétylène pour le transformer partiellement en carbures plus hydrogénés [1].

Certaines propriétés du métal néodyme, sur lesquelles je reviendrai par la suite, paraissent indiquer l'existence d'un sous-chlorure de néodyme plus réducteur que le précédent.

Les conditions de formation du sous-chlorure de samarium différencient nettement ce métal des autres métaux de la cérite et permettent à la fois le dosage et la séparation du samarium de ces métaux voisins.

LE CHLORURE DE LANTHANE;

Par M. C. MATIGNON.

La préparation du sel de lanthane se fait sans difficulté. Tandis que les chlorures hydratés de praséodyme, de néodyme, d'yttrium, etc. n'avaient pu être déshydratés sans perte d'acide chlorhydrique, soit en les chauffant sans précautions dans un courant de gaz chlorhydrique, soit en les calcinant avec du chlorure d'ammonium, il semble qu'on ait obtenu depuis longtemps le sel de lanthane tout

(1) Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 595 et 924.

à fait pur par les mêmes procédés ([1]). Nous en verrons tout à l'heure les raisons.

Dans ces conditions, la transformation de l'oxyde, du sulfate ou du chlorure hydraté en chlorure anhydre devait se réaliser rapidement en appliquant la méthode générale de chloruration indiquée par M. Bourion et par moi ([2]). C'est ce qu'il a été facile de vérifier.

J'ai fait l'analyse du chlorure obtenu en y dosant le chlore par les méthodes ordinaires et le lanthane sous forme de sulfate comme je l'avais fait pour la détermination de l'élément rare dans tous les composés précédemment étudiés.

	Trouvé.	Calculé (La = 138).
Chlore................	43,5	43,47
Lanthane	56,4	56,53
	56,3	»

Le chlorure se dissout dans l'eau en donnant une liqueur absolument claire, ce qui constitue le caractère le plus sensible de la pureté du sel fondu. La dissolution se produit toujours avec le bruit d'un fer chaud.

Point de fusion. — J'ai déterminé sa température de fusion en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique pendant qu'on élevait progressivement sa température. Une pince thermo-électrique plongeant dans la masse du sel permettait de suivre les variations de température. Le sel fondu reste quelque temps en surfusion, puis sa température remonte au point de fusion; on peut cesser la surfusion à une température peu inférieure à la fusion et remonter ensuite exactement au point de fusion. J'ai ainsi trouvé 907°.

Densité. — J'ai effectué deux déterminations de la den-

([1]) Mosander, *Journ. für prakt. Chemie*, t. XXX, 1842, p. 276. — Hermann, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXII, 1861, p. 385.

([2]) C. Matignon et F. Bourion, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760.

sité du chlorure fondu en opérant dans le nitrobenzène par la méthode du flacon. Les expériences portaient sur $4^g,076$ et $4^g,019$ de matière, elles ont conduit à la valeur $d_4^{18} = 3,947$.

Le chlorure qui a passé par la fusion se présente en un amas de beaux cristaux transparents incolores, solubles dans l'alcool.

Chaleur de dissolution dans l'eau. — Le sel anhydre se dissout immédiatement dans l'eau et, par suite, la détermination de sa chaleur de dissolution ne présente aucune difficulté.

Dans deux expériences, faites vers 16°, j'ai dissous successivement $4^g,035$ et $3^g,99$ dans 400^{cm^3} d'eau et trouvé les valeurs $+31^{Cal},26$ et $+31^{Cal},35$ pour les chaleurs de dissolution rapportées à $LaCl^3 = 244,5$. On a pour la valeur moyenne $+31^{Cal},30$:

$$LaCl^3_{sol.} + Aq = LaCl^3_{diss.} + 31^{Cal},30.$$

En comparant aux autres chlorures, on peut dresser le Tableau suivant :

	Cal
Lanthane	+31,3
Praséodyme	33,5
Néodyme	35,4
Samarium	37,4
Yttrium	45,3

Chaleurs de dissolution de l'oxyde de lanthane dans l'acide chlorhydrique étendu. — L'oxyde de lanthane a été préparé par la calcination d'un oxalate précipité dans une solution d'azotate. Le résidu obtenu n'est pur que s'il a été soumis à une calcination prolongée à la lampe d'émailleur. Il reste toujours un peu de carbonate basique difficile à décomposer complètement.

Voici, par exemple, des pertes de poids constatées sur des échantillons différents d'oxydes obtenus par un grillage de l'oxalate au moufle. $0^g,3213$ d'oxyde après une calcination prolongée à la lampe d'émailleur ont éprouvé

une diminution de poids de 0,0274, soit 8,53 pour 100. Un autre échantillon de 1g,969 qui avait été calciné au moufle aussi fortement que possible a été ensuite traité par un courant d'hydrogène et a éprouvé dans ces conditions une perte de 0g,1047, c'est-à-dire de 5,31 pour 100.

Pour obtenir l'oxyde pur, je l'ai soumis à une réduction par l'hydrogène purifié par le cuivre; ce gaz décompose les carbonates basiques et met l'oxyde en liberté,

$$CO^2 + H^2 = H^2O + CO.$$

Après ces traitements, la transformation en sulfate renseigne sur la pureté du produit. L'oxyde de lanthane dont je me suis servi était très blanc, avec une légère pointe de rose visible seulement dans les cavités de la masse. Pour effectuer sa dissolution dans le calorimètre, on l'a pulvérisé et tamisé soigneusement. Comme, pendant ces diverses manipulations, l'oxyde pouvait absorber du gaz carbonique et de l'eau, j'ai eu soin de chauffer à nouveau dans l'hydrogène pendant quelque temps.

J'ai dissous successivement 1g,3827 et 1g,123 d'oxyde dans 500cm³ de liqueur chlorhydrique semi-normale, la valeur moyenne trouvée est de $114^{Cal},6$ à une température voisine de 16°.

$$La^2O^3_{sol.} + 6\,HCl_{diss.} = 2\,LaCl^3_{diss.} + 3\,H^2O_{liq.} + 114^{Cal},6.$$

Dans une première expérience faite avec un oxyde simplement calciné, j'avais obtenu $84^{Cal},12$ au lieu de $114^{Cal},6$; j'avais d'ailleurs constaté simultanément la production de quelques bulles gazeuses.

Chaleur de formation du chlorure à partir de l'oxyde. — En utilisant les deux nombres thermiques qui viennent d'être déterminés, on peut en déduire la chaleur de formation du chlorure de lanthane à partir de son oxyde et du gaz chlorhydrique

$$La^2O^3_{sol.} + 6\,HCl_{gaz.} = 2\,LaCl^3_{sol.} + 3\,H^2O_{sol.} + 160^{Cal},6,$$

ou

$$La^2O^3_{sol.} + 6HCl_{gaz.} = 2LaCl^3_{sol.} + 3H^2O_{gaz.} + 123^{Cal},7.$$

Cette quantité s'abaisse à $+41^{Cal},2$ si on la rapporte à une quantité d'oxyde contenant un atome d'oxygène.

Il est intéressant de comparer cette valeur avec les valeurs correspondantes connues pour les autres métaux rares. On a, en effet,

$$M^2O^3_{sol.} + 6HCl_{gaz.} \rightleftharpoons 2MCl^3_{sol.} + 3H^2O_{gaz.} + 2Q.$$

	Q.	Différences.
	Cal	Cal
Lanthane	61,8	
		6,5
Praséodyme	55,3	
		2,2
Néodyme	53,1	
		7,3
Samarium	45,8	
Yttrium	<45,8	

Si l'on se reporte à la discussion de l'équation d'équilibre (1) de la réaction générale

$$MOCl_{sol.} + 2HCl_{gaz.} \rightleftharpoons MCl^3_{sol.} + H^2O_{gaz.} + Q',$$

pour laquelle les valeurs de Q' n'ont pas été déterminées mais varient certainement dans le même sens que les valeurs de Q et présentent d'un terme à l'autre des différences de même ordre,

$$\frac{p_{H^2O}}{p^2_{HCl}} = K,$$

on voit que, pour une même température, les valeurs de K vont en augmentant, de l'yttrium au lanthane, et par suite les pressions de vapeur d'eau qui équilibrent la pression atmosphérique de gaz chlorhydrique augmentent elles-mêmes de l'yttrium au lanthane. Par suite la déshydratation du sel de lanthane sera la plus commode à effectuer, puisque la pression de la vapeur d'eau pourra

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, ce Tome, p. 369.

atteindre une valeur assez grande sans que cette vapeur d'eau ne décompose le chlorure. On s'explique ainsi pourquoi le chlorure de lanthane avait pu être obtenu pur à partir de son hydrate, alors que le même procédé appliqué aux autres métaux avait toujours donné un sel souillé d'oxychlorure.

Chaleur de formation du chlorure à partir de ses éléments. — MM. Muthmann et Weiss (1) ont déterminé la chaleur d'oxydation du lanthane et trouvé que la molécule d'oxyde était formée avec un dégagement de chaleur de $444^{\mathrm{Cal}},7$:

$$La^2_{\mathrm{sol.}} + O^3_{\mathrm{gaz.}} = La^2O^3_{\mathrm{sol.}} + 444^{\mathrm{Cal}},7;$$

en combinant cette équation thermique avec la suivante :

$$La^2O^3_{\mathrm{sol.}} + 6\,HCl_{\mathrm{gaz.}} = 2\,LaCl^3_{\mathrm{sol.}} + 3\,H^2O_{\mathrm{gaz.}} + 123^{\mathrm{Cal}},7,$$

il est facile d'en déduire la chaleur de formation du chlorure à partir de ses éléments :

$$La_{\mathrm{sol.}} + Cl^3_{\mathrm{gaz.}} = LaCl^3_{\mathrm{sol.}} + 263^{\mathrm{Cal}},0,$$

soit, pour 2^{at} de chlore,

$$175^{\mathrm{Cal}},3.$$

Le lanthane vient ainsi se classer dans la série des oxydes et dans celle des chlorures. Les quantités de chaleur sont toutes rapportées à 1^{at} d'oxygène et à 2^{at} de chlore :

Oxydes anhydres.

	Cal
Calcium	151,9
Lithium	149,4
Lanthane	148,2
Néodyme	145
Magnésium	144
Sodium	100,2
Potassium	98,2

(1) MUTHMANN et WEISS, *Ann. Lieb.*, t. CCCXXXI, 1904, p. 44.

Chlorures anhydres.

	Cal
Potassium	211,4
Lithium	196
Baryum	197,1
Sodium	195,1
Calcium	190,3
Lanthane	175,3
Néodyme	166,3
Magnésium	151,8

Le lanthane vient prendre place entre le calcium et le néodyme, de sorte que dans les réactions par voie sèche où interviendront les oxydes ou chlorures précédents, les facteurs quantitatifs de la réaction varieront d'un métal à l'autre dans l'ordre suivant :

Ca, La, Nd, Mg.

Les alcalins et alcalino-terreux devront chasser le lanthane de son chlorure anhydre tandis que le lanthane mettra le magnésium en liberté dans son chlorure.

Je n'insiste pas davantage sur les conséquences multiples qui peuvent se déduire de ces nombres; elles me serviront de guide pour les recherches ultérieures et j'aurai l'occasion d'y revenir.

Je résume ainsi quelques-unes des propriétés du chlorure anhydre de lanthane établies dans le présent travail en les comparant aux propriétés semblables des chlorures des métaux voisins :

	Lanthane.	Praséodyme.	Néodyme.	Sa ri
Température de fusion	907°	818°	785°	68
Densités d_4^{18}	3,947	4,017	4,195	4,4
Chaleurs de dissolution dans l'eau	+31Cal,3	33Cal,5	35Cal,4	37
Chaleurs de dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique étendu.	114Cal,6	106Cal,2	105Cal,5	94
Chaleurs de formation à partir de l'oxyde et du gaz chlorhydrique avec formation d'eau à l'état solide (rapportées à Cl^2)	53Cal,6	49Cal,3	47Cal,7	43
Chaleurs de formation à partir des éléments (rapportées à Cl^2)	175Cal,3	?	166Cal,3	1

LE CHLORURE D'YTTRIUM.

Par M. Camille MATIGNON.

L'oxyde d'yttrium, qui a servi de point de départ pour ces recherches, a été mis obligeamment à ma disposition par M. Urbain; je lui en exprime ici mes vifs remercîments. Cet oxyde se dissout facilement dans une solution chlorhydrique concentrée en formant le chlorure. Évaporé lentement de sa solution aqueuse le chlorure se sépare en prismes isolés, bien nets mais déliquescents. Ils agissent sur la lumière polarisée et produisent l'extinction à 39°-40° de l'axe d'allongement du cristal; ils paraissent être clinorhombiques. D'ailleurs, ils ressemblent aux cristaux de chlorure de samarium hydraté, avec cette différence que le samarium se présente en tables, tandis que les cristaux d'yttrium sont allongés. Le chlorure de néodyme étant clinorhombique et par suite celui du samarium, on voit que cette comparaison apporte un nouvel argument en faveur du système monoclinique pour le chlorure d'yttrium.

L'analyse de ces cristaux a montré qu'ils étaient identiques aux cristaux préparés par Clève (1) $YCl^3 6H^2O$:

	Trouvé.	Calculé. (Y = 88,6).
Yttrium..........	29,33	29,24

Le dosage de l'yttrium a été dosé comme pour tous les métaux des terres rares en traitant le chlorure par l'acide

(1) Clève et Höglund, *Bull. de la Soc. chim.*, 2e série, t. XVIII, 1873, p. 193 et 289.

sulfurique et portant peu à peu le mélange dans un moufle jusqu'au commencement du rouge sombre. J'ai reconnu que le poids de sulfate obtenu restait constant, quelle que soit la durée de l'échauffement réalisé dans les conditions précédentes.

Le chlorure hydraté est nettement fusible à 160°, la fusion paraît commencer vers 156°; toutefois, la détermination exacte du point de fusion est difficile, d'une part, à cause de la déliquescence du sel et, d'autre part, à cause de la difficulté de le porter rapidement à sa température de fusion sans éprouver un commencement de déshydratation.

J'ai préparé le chlorure d'yttrium anhydre, soit en déshydratant le sel hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique, soit mieux en chauffant l'oxyde ou le sel partiellement déshydraté dans un mélange de chlore et de vapeurs de chlorure de soufre ([1]). Je rappelle qu'en déshydratant progressivement l'hydrate à $6H^2O$, j'ai mis en évidence l'existence d'un monohydrate YCl^3H^2O.

Le chlorure anhydre d'yttrium fond plus facilement que les chlorures de lanthane, praséodyme, néodyme, samarium; il n'éprouve pas de changement de teinte avec la température. Fondu, il forme un liquide incolore transparent comme de l'eau et, par refroidissement, forme une masse de lamelles blanches et brillantes. Il se dissout dans l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge.

La densité du chlorure à 18° a été trouvée égale à 2,8. J'ai déterminé sa chaleur de dissolution. $1^g,6857$ et $1^g,7541$ de sel ont été dissous vers 16° dans 400^{cm^3} d'eau et ont fourni deux valeurs concordantes pour la chaleur moléculaire de dissolution, $45^{Cal},25$ et $45^{Cal},5$, soit en moyenne $45^{Cal},38$.

Il peut être intéressant de comparer cette chaleur de

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, p. 375.

dissolution avec celle des chlorures des autres métaux rares. J'ai trouvé :

	Cal
Lanthane....................	31,30
Praséodyme....	33,50
Néodyme.....................	35,40
Samarium..	37,40
Yttrium.....................	45,38

Avec l'yttrium on s'éloigne des métaux alcalino-terreux pour se déplacer dans la direction des métalloïdes.

Tout d'abord, la difficulté beaucoup plus grande de déshydrater le chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique s'accorde avec cette idée : la différence entre les chaleurs de formation des oxydes et des chlorures va en diminuant du lanthane à l'yttrium et l'on sait que, pour une valeur suffisamment faible de cette différence, on passe alors des métaux aux métalloïdes.

L'ordre de volatilité des chlorures est inverse de l'ordre de ces chaleurs de formation; or, j'ai reconnu que le chlorure d'yttrium est plus volatil que les chlorures précédents. Toutes ces propriétés s'accordent parfaitement entre elles.

J'ai essayé vainement de dissoudre l'oxyde d'yttrium dans une solution chlorhydrique étendue et froide pour déterminer au calorimètre la chaleur de réaction. En employant un oxyde provenant de la calcination d'un oxalate sans oxalochlorure, il m'a été impossible d'obtenir à froid une dissolution assez rapide de cet oxyde bien tamisé pour en faire une opération calorimétrique.

Le chlorure d'yttrium anhydre se dissout abondamment dans l'alcool absolu; j'en ai profité pour effectuer une détermination ébullioscopique de son poids moléculaire.

Première expérience.

Alcool.............................	59,4
Chlorure dissous....................	2,4828

Soit :

Alcool	100
Chlorure	4,18
Élévation du point d'ébullition	0°,27

En adoptant la constante 11,5 indiquée par Beckmann pour l'alcool, on en déduit pour le poids moléculaire la valeur 178.

Deuxième expérience.

Alcool	59,4
Chlorure dissous	4,2743

Soit :

Alcool	100
Chlorure	7,19
Élévation du point d'ébullition	0°,50

On en déduit 166 pour le poids moléculaire.

La moyenne des deux valeurs fournit 172.

Si, d'autre part, on détermine l'abaissement à l'origine en utilisant les deux valeurs précédentes, on trouve 192.

La formule YCl^3 correspond au poids moléculaire 195, en adoptant le poids atomique 88,6 fixé par M. Urbain [1]. La formule YCl^2 avec $Y = \frac{2}{3} 88,6$ correspondrait au poids moléculaire 130.

Sans attacher beaucoup d'importance à la valeur calculée 192, qui s'accorde parfaitement avec la valeur 195, on voit que la moyenne des deux valeurs expérimentales 172 est plus proche de 195 que de 130.

Le peu de chlorure anhydre dont je disposais m'a empêché de faire des expériences plus précises avec une concentration suffisante. Je considère cependant ces résultats comme probants, étant donné d'ailleurs que la

(1) Urbain, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIX, 1900, p. 184.

formule du chlorure de néodyme entraîne celle du chlorure d'yttrium et qu'il ne s'agissait ici que de faire une vérification.

Le chlorure anhydre d'yttrium est très soluble dans l'alcool. J'ai déterminé sa solubilité à la température de 15° en prélevant un poids connu de la solution sirupeuse en contact avec les cristaux de la combinaison alcoolique et transformant ensuite en sulfate.

100^{g} de la solution contiennent 37^{g},55 de sel anhydre et 100^{g} d'alcool absolu dissolvent 60^{g},1 de chlorure. Le chlorure d'yttrium est ainsi notablement plus soluble dans l'alcool que le chlorure de néodyme.

La solution alcoolique évaporée finit par se prendre en une masse de petits cristaux formés par une combinaison d'alcool et de chlorure d'yttrium; ce composé d'addition a commencé par s'effleurir à l'air en perdant de l'alcool, puis il absorbe l'humidité et se liquéfie bientôt. Si on l'abandonne en présence d'acide sulfurique sous une cloche, il perd de l'alcool et, après quelques semaines, on a obtenu un corps dont la composition se rapprochait de $YCl^3C^2H^6O$. La dernière molécule d'alcool, comme la dernière molécule d'eau, paraît fixée beaucoup plus solidement au chlorure.

Mis au contact de la pyridine, le chlorure d'yttrium se dissout plus rapidement et en quantité plus grande que les chlorures de praséodyme et de néodyme. La solution obtenue, portée à l'ébullition, se trouble et forme un précipité qui se redissout par refroidissement; 10 minutes après la précipitation il ne restait plus qu'un léger louche, et le lendemain la liqueur était redevenue tout à fait claire.

J'ai déterminé la solubilité du chlorure d'yttrium dans la pyridine. 2^{g},1825 de la solution en équilibre avec les cristaux ont été évaporés lentement sous une cloche en présence d'acide sulfurique, et il s'est déposé de fines

aiguilles qui ont été pesées au moment où elles commençaient à s'effleurir, il restait alors $0^g,2896$ du composé d'addition du chlorure avec la pyridine. Finalement tout l'yttrium a été transformé en sulfate, on en a dosé un poids égal à $0^g,1624$.

100^g de la solution pyridique contiennent $6^g,2$ de chlorure anhydre et 100^g de pyridine dissolvent $6^g,5$ du même sel.

Un autre dosage moins soigné m'a donné dans le voisinage de 6^g pour 100^g de la solution.

D'autre part, si l'on calcule le rapport du poids de la combinaison de pyridine et du chlorure au poids de chlorure, on trouve la valeur suivante :

	Trouvé.	Calculé $n = 3$.	Calculé $n = 2$.
$\frac{YCl^3\, nC^5H^5Az}{YCl^3}$	212,6	221	181

Or, comme le sel commençait à s'effleurir, on conçoit que la valeur trouvée doive être un peu inférieure à la valeur calculée. La combinaison a donc la même formule que la combinaison semblable du chlorure de néodyme $YCl^3\,3\,C^5H^5Az$.

J'ai l'intention d'étudier d'une façon plus approfondie les solutions pyridiques des chlorures rares et de voir, en particulier, comment elles se comportent sous l'influence d'un courant électrique.

Le chlorure d'yttrium est un peu soluble dans la quinoléine, propriété qui n'a pas été reconnue aux chlorures de praséodyme et de néodyme. Portée à l'ébullition, la solution se décompose en formant toujours un léger dépôt gélatineux soluble par refroidissement. Le sel abandonné au contact de la quinoléine se transforme en une combinaison cristalline dont on distingue nettement les facettes brillantes; il a été toutefois impossible de l'étudier, car la quinoléine ne paraît pas pénétrer

à l'intérieur de la masse, et la transformation ne se fait que superficiellement, du moins au bout de quelques semaines.

J'ajouterai en terminant que j'ai constaté quelquefois avec l'yttrium un phénomène de volatilisation apparente extrêmement curieux et qui me paraît nouveau. Quand on évapore un peu rapidement le mélange de chlorure d'yttrium et d'acide sulfurique on peut constater dans certains cas une sublimation, en dehors du creuset, du sulfate anhydre en magnifiques cristaux.

Lorsque l'évaporation est lente, cette sublimation apparente se produit quand même sur place au fond du creuset.

Le même phénomène se manifeste d'une façon plus accentuée encore avec l'ytterbium. Je reviendrai d'ailleurs sur cet exemple curieux de volatilisation apparente que je me propose d'étudier d'une façon approfondie.

Je réunis dans le Tableau suivant un certain nombre de constantes physiques relatives au chlorure d'yttrium et aux chlorures d'autres métaux rares :

	Yttrium.	Samarium.	Néodyme.
Temp. de fusion du sel hydraté.	156°-160°	?	126°
Temp. de fusion du sel anhydre.	<686°	686°	785°
Densités du sel anhydre d_4^{18}....	2,8	4,465	4,195
Solubilité dans 100g d'alcool vers 15°........................	60g,1	?	44g,5
Solubilité dans 100g de pyridine, à 15°........................	60g,6	6g,38	1g,8
Chaleur de dissolution dans l'eau.	+45Cal,4	37Cal,4	35Cal,4

J'ai préparé également les combinaisons nouvelles YCl^3H^2O, $YCl^3 3C^5H^5Az$.

LE CHLORURE D'YTTERBIUM.

Par M. Camille MATIGNON.

L'oxyde d'ytterbium qui m'a servi dans ces recherches a été mis à ma disposition par M. Urbain. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en formant une solution incolore de chlorure dont on n'a pas jusqu'ici donné la composition. Sa solution aqueuse évaporée lentement à froid abandonne de beaux cristaux incolores, transparents, déliquescents.

Ces cristaux, dont l'étude cristallographique est difficile à cause de leur déliquescence, s'éteignent en lumière polarisée parallèle à 40° environ de l'axe d'allongement du cristal. Ils sont très probablement clinorhombiques, et sont d'ailleurs tout à fait semblables aux cristaux de chlorure d'yttrium pour lesquels l'extinction a été reconnue également voisine de 40°. Nous allons voir qu'ils ont la même formule, tous deux se différencient du chlorure de samarium hydraté qui s'éteint en lumière parallèle suivant l'axe d'allongement.

Le chlorure comprimé fortement dans du papier buvard est traité par l'acide sulfurique en excès, puis le mélange est évaporé lentement et la température portée finalement au rouge sombre naissant. On obtient ainsi un état bien défini qui correspond au sulfate d'ytterbium dont le poids reste constant quand on prolonge la chauffe. L'analyse a fourni les valeurs suivantes, en adoptant pour le poids atomique de l'ytterbium la valeur 172,6 déterminée par M. Urbain (1) :

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIX, 1900, p. 184.

	Trouvé.	Calculé. ($YbCl^3 6H^2O$).
Ytterbium..........	43,95	44,58
»	44,08	»
»	44,41	»
»	44,23	»

Pour obtenir un bon dosage, il importe d'évaporer lentement l'acide sulfurique, une évaporation rapide de ce dernier entraîne le sulfate en dehors du creuset sous la forme de cristaux très brillants. D'ailleurs, cette sublimation apparente par l'intermédiaire de l'acide sulfurique se produit toujours sur place au fond du creuset et très souvent, à la fin du dosage, on reconnaît de fines aiguilles brillantes, transparentes, formant une couronne sur la paroi du creuset avoisinant le fond; on retrouve d'ailleurs ces mêmes aiguilles dans tout le sulfate quand on l'examine au microscope. Il y a là, comme dans le cas de l'yttrium, un phénomène intéressant de volatilisation apparente par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

Le même phénomène se produit encore avec plus de netteté dans le cas de l'erbium. Je me propose de l'approfondir pour en préciser le mécanisme; la sublimation se fait sans doute par l'intermédiaire d'un composé volatil dissociable, probablement un sulfate acide.

Le chlorure hydraté fond vers 150°-155°; pour obtenir une valeur approchée de cette température il faut porter le sel rapidement à 150°, de manière à éviter autant que possible la déshydratation. Son point de fusion est un peu inférieur à celui de l'yttrium situé vers 160°.

La déshydratation progressive du sel dans le gaz chlorhydrique, vers 110°, conduit à l'hydrate $YbCl^3 H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Perte ($YbCl^3 6H^2O$ en $YbCl^3 H^2O$).	24,55	23,25

L'excès de perte tient à l'emploi d'un sel imparfaitement essoré par suite de la déliquescence.

Si l'on chauffe ensuite jusqu'à 180°-200°, la dernière molécule s'en va très lentement dans des conditions où les chlorures de praséodyme et de néodyme se déshydratent facilement. Il faut donc en conclure que l'écart entre les chaleurs de formation du chlorure et de l'oxyde est plus petit que les mêmes différences pour le néodyme et le praséodyme, et plus petit même que pour l'yttrium.

D'après cette première observation dont la conséquence se généralisera sans doute, l'ytterbium doit venir se placer après l'yttrium, du côté opposé aux métaux de la cérite :

	Trouvé.	Calculé.
Perte ($YbCl^3H^2O$ en $YbCl^3$)...	6,15	6,06

Le chlorure d'ytterbium est un peu moins fusible que celui d'yttrium, comme on le reconnaît en chauffant les deux chlorures parallèlement dans un même tube. La masse obtenue après fusion est cristalline, et à sa surface émergent souvent des cristaux bien formés. Le chlorure d'ytterbium est un peu volatil au-dessus de sa température de fusion, on peut le sublimer lentement et obtenir de petits cristaux très brillants.

Le chlorure anhydre se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, la dissolution dans l'eau se fait avec un grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'ytterbium ainsi préparé a pris une légère teinte verte qui n'appartient certainement pas au sel d'ytterbium pur; cette teinte est due à la présence, sous forme de traces, d'un corps vert foncé qui correspond sans doute au chlorure anhydre d'un autre élément l'accompagnant en très petite quantité. L'oxyde, le sulfate, le chlorure hydraté d'ytterbium étaient incolores à l'état solide comme dans leurs solutions.

Une étude cryoscopique du chlorure d'ytterbium en solution aqueuse a donné, pour une concentration correspondant à un abaissement voisin de 1°, le même abaissement que les autres chlorures étudiés, c'est-à-dire un nombre voisin de 66.

En résumé, le chlorure d'ytterbium hydraté a la même formule que le chlorure d'yttrium $YbCl^3 6H^2O$; ces deux chlorures sont certainement isomorphes. Par une déshydratation convenable, j'ai pu préparer un chlorure monohydraté, $YbCl^3 H^2 O$, et le sel anhydre. L'ytterbium semble se placer à côté de l'yttrium, mais du côté opposé aux métaux de la cérite.

SUR LA PROPAGATION DU SON DANS LES GROS TUYAUX CYLINDRIQUES A PROPOS DES EXPÉRIENCES DE MM. VIOLLE ET VAUTHIER (¹)

Par M. M. BRILLOUIN.

---

1. Les ondes simples qui peuvent se propager librement le long d'un tuyau cylindrique circulaire sont données par les intégrales particulières de l'équation du son

$$\Phi_{n,p} = A_{n,p} \cos n(\alpha - \alpha_n)\, J_n\left(K_p \frac{r}{R}\right) \cos(\gamma z - \theta\Omega t); \quad (1)$$

n est un entier positif quelconque ;
z est l'abscisse d'une section droite du tuyau ;
r, α les coordonnées polaires d'un point de cette section droite, l'origine étant au centre ;
Ω est la vitesse du son ;

(¹) *Ann. de Chim. et Phys.*, juin 1905.

A_n est une constante arbitraire qui définit l'intensité du son;

J_n est la fonction de Bessel de rang n finie à l'origine.

L'équation de propagation du son

$$\Omega^2 \Delta\Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

établit une relation entre K, γ, θ :

$$\theta^2 R^2 = K^2 + \gamma^2 R^2, \tag{2}$$

qui détermine γ, lorsque la hauteur du son (θ) est donnée, ainsi que K.

C'est l'immobilité de la paroi cylindrique de rayon R, qui détermine les valeurs de K par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial r} J_n(K) = 0; \tag{3}$$

celle-ci exprime que la vitesse de l'air normale à la paroi est nulle.

Le nombre n indique le nombre de plans méridiens nodaux. Le rang p de la racine K_p de l'équation (3) indique le nombre de cylindres circulaires nodaux intérieurs au tuyau.

Les principales racines dont nous avons à faire usage sont données par le Tableau suivant :

Tableau I [1].

n......	0.	1.	2.	3.
p = 0....	0	1,84	3,05	4,20
1....	3,832	5,33	6,70	8,01
2....	7,015	8,54	9,96	11,34
3....	10,17	11,71	13,18	14,6
4....	13,32	14,86	16,35	17,8
5....	16,47	18,02	19,55	21,0

[1] *Voir* Lord Rayleigh, *The theory of Sound*, 1878, t. II, p. 266; 1896, p. 298.

J'ai changé le numérotage p, pour J_0, qui a son premier maximum à l'origine; la régularité des racines apparaît bien mieux.

Au delà du troisième rang, les racines sont données avec une suffisante approximation par

$$(4) \qquad K_{n,p} = \frac{\pi}{4}(2n+4p+1) - \frac{4n^2+3}{2\pi(2n+4p+1)} - \ldots$$

Cette expression montre, en particulier, que $K_{n,p}$ est un peu supérieur à $K_{n+2,p-1}$, mais presque égal.

2. Lorsqu'un son est émis avec une amplitude uniforme dans toute la section droite d'un tuyau, on doit prendre $n = 0$, $K = 0$; c'est l'onde classique

$$\Phi_0 = A\cos\theta(z - \Omega t);$$

mais, lorsque l'intensité n'est pas uniforme dans toute la section droite, il n'en est plus de même. Supposons les vitesses normales données en fonction du temps, aux divers points r, θ de la section droite $z = 0$; on devra prendre pour Φ une somme de fonctions telles que $\Phi_{n,p}$

$$\Phi = \sum\sum\left[\begin{aligned} &A_{n,p}\cos n(\alpha - \alpha_n)\cos(\gamma z - \theta\Omega t) \\ &+ B_{n,p}\sin n(\alpha - \beta_n)\sin(\gamma z - \theta\Omega t)\right] J_n\left(K_p\frac{r}{R}\right),\end{aligned}$$

la somme double étant étendue à toutes les valeurs entières positives de n, et à toutes les racines K_p des équations (3), et déterminer les A et α, les B et β par

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{z=0} = \sum\sum\left[\begin{aligned} &A_{n,p}\cos n(\alpha - \alpha_n)\sin\theta\Omega t \\ &+ B_{n,p}\sin n(\alpha - \beta_n)\cos\theta\Omega t\right]\gamma J_n\left(K_p\frac{r}{R}\right).\end{aligned}$$

Si la distribution des vitesses est symétrique tout autour de l'axe, les fonctions J_0 suffisent; par exemple, si la source est isotrope et centrée sur l'axe.

Si la distribution des vitesses a un plan de symétrie, les fonctions J_1 sont nécessaires. Elles peuvent être suffisantes, si, en outre, la distribution des vitesses en azi-

mut α est sinusoïdale pure, tel est le cas d'un doublet placé sur l'axe. Une source isotrope placée en dehors de l'axe donne une importance comparable aux fonctions J_0 et aux fonctions J_1 ; une importance moindre à toutes les autres. Un doublet placé en dehors de l'axe donne une importance comparable aux fonctions J_1 et J_2 ; une importance moindre à toutes les autres, y compris J_0.

Dans la plupart des expériences de MM. Violle et Vauthier, les instruments à vent ont dû avoir leur embouchure à peu près sur l'axe du tuyau, de 3^m de diamètre, si l'instrumentiste se tenait debout, et le pavillon orienté vers la longueur du tuyau. L'instrument considéré seul doit donc donner presque exclusivement les ondes J_0, avec décroissance rapide des amplitudes, correspondant aux racines successives K_1, K_2, ..., jusqu'aux rangs p très élevés qui donnent une circonférence nodale de rayon égal ou inférieur à celui du pavillon de l'instrument, et aux rangs voisins de $2p$, de $3p$, etc.

Les instruments à cordes, contrebasse, basse, violoncelle sont, au contraire, fortement excentrés, et très loin d'être isotropes. Les fonctions J_0, J_1, J_2, au moins doivent toutes intervenir.

Tout ceci se rapporte à la propagation du côté que regarde l'instrumentiste ; mais derrière lui, soit au départ, soit au retour après une réflexion, quelle que soit la source, les fonctions impaires J_1 et surtout J_3, J_5, ... sont nécessaires ; l'instrumentiste fait obstacle, en effet, au voisinage du demi-diamètre vertical inférieur, tandis que sur le demi-diamètre vertical supérieur le passage est libre.

Dans les expériences où l'instrumentiste est installé à 1400^m de l'une des extrémités et regarde l'autre, il faudra donc distinguer les deux trajets en avant et en arrière de celui-ci.

Enfin, la position de l'observateur dans le tuyau n'influe pas moins sur ce qu'il peut entendre. S'il a l'oreille sur

l'axe du tuyau, celle-ci n'étant sensible qu'aux variations de pression, l'observateur n'entendra que ce qui revient par les ondes J_0; car

$$J_1(o) = J_2(o) = \ldots = o.$$

S'il est assis et fortement en dehors de l'axe, il pourra entendre le retour par J_0, J_1, J_2, pourvu qu'il ne soit pas sur une ligne nodale pour la pression de l'onde correspondante. Les chances d'audition par les ondes de rang supérieur à 3 sont très faibles, à moins d'avoir l'oreille tout près de la paroi, à cause de la très lente variation de ces fonctions à partir de l'axe.

3. Pour un mouvement de l'air à n rayons nodaux et p circonférences nodales (K déterminé) dans un tuyau R, l'équation (2) donne une valeur de γ réelle, si la longueur d'onde est assez courte

$$\frac{2\pi}{\theta} < \frac{2\pi R}{K}; \tag{5}$$

l'onde correspondante se propage.

Si, au contraire, le son est grave

$$\frac{2\pi}{\theta} > \frac{2\pi R}{K}, \tag{6}$$

la valeur de γ fournie par l'équation (2) est imaginaire; cela veut dire que $\cos\gamma z$ et $\sin\gamma z$ doivent être remplacés par des exponentielles. Un son périodique durant depuis un temps infini ne se propage pas dans la conduite, s'il est trop grave; il s'y distribue à l'état permanent avec une intensité maximum dans la section source, et décroissante exponentiellement en fonction de la distance, de part et d'autre de la source.

A chaque système de lignes nodales correspond ainsi un son limite, d'autant plus aigu que le nombre de lignes nodales est plus grand; seuls les sons plus aigus que le

son limite peuvent se propager. Donnons donc le Tableau de ces sons limites $\lambda_{n,p}$ pour le tuyau de 3^m, calculés au moyen des valeurs de K, citées plus haut.

TABLEAU II. — ($\lambda_{n,p} = 2\pi R : K_{n,p}$).

Longueurs d'onde limites.

n.......	0.	1.	2.	3.
$p = 0$.....	∞	5,12	3,09	2,24
1.....	2,46	1,76	1,40	1,17
2.....	1,34	1,10	0,95	0,83
3.....	0,925	0,803	0,715	0,646
4.....	0,705	0,633	0,576	0,530
5.....	0,570	0,522	0,482	0,450

Dans les expériences de M. Violle (¹), $\Omega = 336^m,5$, les notes correspondantes sont donc sensiblement :

TABLEAU III (²).

Nombre de vibrations.

n.....	0.	1.	2.	3.
$p = 0$..	0	65,7 (ut$_1$)	98,5 (sol$_1$)	150 (ré$_2$)
1..	136,5 ($>$ut$_2$)	191 ($<$sol$_2$)	240 (si$_2$)	288 ($<$ré$_3$)
2..	251 ($<$ut$_3$)	306 (ré♯$_3$)	354 ($>$fa$_3$)	405 ($>$sol$_3$)
3..	364 (fa♯$_3$)	418 (sol♯$_3$)	470 ($<$si$_3$)	521 (ut$_4$)
4..	477 ($<$si$_3$)	531 ($>$ut$_4$)	585 (ré$_4$)	635 ($<$mi$_4$)
5..	590 (ré$_4$)	643 ($<$mi$_4$)	700 (fa$_4$)	750 ($<$sol$_4$)

4. Lorsque l'onde simple (1) est lentement variable, posons

$$(7)\qquad \Phi = \cos n(\alpha - \alpha_n)\, J_n\left(K\frac{r}{R}\right)\left\{\begin{aligned} & f_1(z,t)\cos(\gamma z - \theta\Omega t) \\ & + f_2(z,t)\sin(\gamma z - \theta\Omega t)\end{aligned}\right\},$$

et substituons dans l'équation du son, en tenant compte de la relation (2).

(¹) *Loc. cit.*, p. 244.

(²) > signifie plus aigu; < plus grave; l'intervalle étant compris entre $\frac{1}{8}$ et $\frac{1}{4}$ de ton.

Les fonctions f_1 et f_2 doivent satisfaire aux équations

$$(8)\quad \begin{cases} \Omega^2\left(\dfrac{\partial^2 f_1}{\partial z^2}+2\gamma\dfrac{\partial f_2}{\partial z}\right)=\dfrac{\partial^2 f_1}{\partial t^2}-2\theta\Omega\dfrac{\partial f_2}{\partial t}, \\ \Omega^2\left(\dfrac{\partial^2 f_2}{\partial z^2}-2\gamma\dfrac{\partial f_1}{\partial z}\right)=\dfrac{\partial^2 f_2}{\partial t^2}+2\theta\Omega\dfrac{\partial f_1}{\partial t}. \end{cases}$$

Les fonctions f_1 et f_2 doivent être déterminées par les conditions initiales et par le mode d'émission du son. Par exemple, l'air est en repos à l'origine du temps dans tout le tuyau

$$t=0,\qquad z>0,\qquad f_1(z,0)=f_2(z,0)=0.$$

Le son est émis depuis $t=0$ dans la section source;

Pour $z=0$, $t>0$, $\qquad f_1(0,t)$ et $f_2(0,t)$ sont donnés.

Ce qui est vraiment défini c'est la force extérieure qui entretient le mouvement de l'air. Posons

$$(9)\qquad f(z,t)=f_1(z,t)+if_2(z,t);$$

le facteur de l'équation (7), n° 4, est la partie réelle de

$$(10)\qquad f(z,t)e^{-(\gamma z-\theta\Omega t)i}.$$

L'équation générale qui détermine le mouvement de l'air dans une région qui contient des sources est

$$-\Omega^2\Delta\varphi+\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}=S(x,y,t);$$

dans une tranche cylindrique où la source est du type Bessel à n, p nodales, cette équation donne par les mêmes calculs que ci-dessus :

$$(11)\qquad -\Omega^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}-2\gamma i\frac{\partial f}{\partial z}\right)+\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}+2\theta\Omega i\frac{\partial f}{\partial t}=S(z,t),$$

où S caractérise les sources, et s'annule dès que les sources cessent d'agir.

On peut regarder la fonction $S(z, t)$ comme donnée; l'équation (12) détermine alors la fonction f. En dehors des sources la fonction S est constamment nulle; elle s'annule aussi dans la région occupée par les sources, dès que celles-ci s'arrêtent.

5. La fonction f peut être développée en solutions simples

$$A e^{-i\alpha(z-\omega t)},$$

et, en dehors des sources, α et ω sont liés par l'équation

$$-\Omega^2(\alpha^2+2\alpha\gamma)+\alpha^2\omega^2+2\alpha\theta\Omega\omega=0;$$

d'ailleurs, α et ω doivent être choisis positifs comme γ et θ. De cette équation on tire une racine réelle positive, lorsque γ est réel,

$$(12) \qquad \omega=\frac{\Omega}{\alpha}\left[-\theta+\sqrt{\theta^2-\gamma^2+(\gamma+\alpha)^2}\right],$$

car $\theta^2-\gamma^2$ est positif d'après l'équation (2). On reconnaît facilement que cette racine est inférieure à Ω.

Ainsi, toutes les composantes de l'intensité ont une vitesse de propagation inférieure ou au plus égale à Ω. Il y a donc un front d'onde au delà duquel le repos subsiste.

Mais les composantes périodiques de l'intensité ont chacune une vitesse de propagation différente; elles retardent de plus en plus les unes par rapport aux autres. L'onde se déforme en avançant; les ondes très courtes ($\alpha=\infty$) se propagent avec la vitesse Ω, c'est celle du front de l'onde.

Les autres se propagent avec des vitesses d'autant moindres que leur longueur d'onde est plus grande, les ondes de très grande longueur (α très petit) ferment la marche, avec la vitesse

$$\frac{\Omega}{\alpha}\left[-\theta+\theta\left(1+\frac{\alpha\gamma}{\theta^2}+\ldots\right)\right]=\frac{\Omega\gamma}{\theta}.$$

Si donc le son de hauteur constante est soutenu avec une intensité constante pendant quelque temps, le train d'intensité qui se propage avec la vitesse uniforme $\frac{\Omega\gamma}{\theta}$ sera seul entendu, tous les autres accidents de l'onde étant étalés depuis son front jusqu'à l'arrière, à moins que quelque grave défaut d'émission n'ait produit une autre onde de période définie et de très grande intensité, qui arrivera séparée.

C'est ce qu'on peut voir directement en supposant de suite que les variations d'intensité et de phase sont très lentes quand l'artiste s'efforce d'émettre un son très pur. Les dérivées secondes deviennent négligeables dans les équations (8) qui se réduisent à

$$\Omega^2\gamma\frac{\partial f}{\partial z} = -\theta\Omega\frac{\partial f}{\partial t}$$

ou

$$f_1(z,t) = f_1\left(z - \frac{\gamma\Omega}{\theta}t\right),$$

$$f_2(z,t) = f_2\left(z - \frac{\gamma\Omega}{\theta}t\right).$$

Les lentes variations d'intensité et de hauteur se propagent donc avec la vitesse $\frac{\gamma\Omega}{\theta}$, différente de la vitesse des nœuds $\frac{\theta\Omega}{\gamma}$. Ce résultat est conforme à celui que Gouy et Lord Rayleigh ont établi d'une manière générale pour les ondes douées de dispersion.

6. Ainsi il y a trois vitesses principales de propagation à considérer :

Vitesse du front de l'onde.................	Ω
Vitesse des nœuds et des ventres...........	$\Omega_1 = \frac{\theta\Omega}{\gamma}$
Vitesse de l'intensité et de la hauteur......	$\Omega_2 = \frac{\gamma\Omega}{\theta}$

Comme, d'après l'équation (2), θ est plus grand que γ, on a

$$\Omega_2 < \Omega < \Omega_1.$$

Les nœuds et les ventres marchent plus vite que le front de l'onde, et vont s'y perdre; l'intensité et la hauteur reculent par rapport au front de l'onde; la discontinuité du front de l'onde s'étale et s'atténue.

C'est le contraire de ce que produisent les inégalités de vitesse de propagation dues aux grandes intensités. Les variations rapides du début, *attaque du son*, se propagent évidemment avec une vitesse comprise entre Ω et Ω_2, d'autant moindre qu'elles sont plus lentes; la propagation dissocie l'attaque du son; elle sépare toutes les variations progressives d'intensité et de hauteur, qui reculent par rapport au front de l'onde, des variations très rapides qui continuent longtemps à suivre le front de l'onde. Une hésitation dans la hauteur, un coup de glotte, de langue, ou d'archet incertain ou maladroit, qui pouvaient passer inaperçus près de l'artiste et dans l'onde à propagation uniforme, deviennent manifestes lorsque la propagation a séparé l'*articulation*, du son proprement dit laissé en arrière, et en fait entendre successivement et séparément toutes les hésitations et incertitudes ([1]).

7. Le front de l'onde arrive à une distance z à l'époque $z : \Omega$; mais, jusqu'à l'époque $z : \Omega_2$ ou $\frac{\theta}{\gamma}\frac{z}{\Omega}$, ce n'est qu'une traînée confuse et sourde provenant de l'attaque du son. L'intensité sensiblement uniforme n'arrive qu'à l'époque $\frac{\theta}{\gamma}\frac{z}{\Omega}$; elle est en retard sur le front de l'onde, de

$$(10) \qquad \frac{z}{\Omega}\left(\frac{\theta}{\gamma}-1\right) = \frac{z}{\Omega}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\lambda_{n,p}^2}}}-1\right),$$

([1]) Violle, *loc. cit.*, p. 211.

d'après la définition des longueurs d'onde limites du n° 3.

Lorsque le son émis (toujours du même nombre de nodales n, p) se compose d'un son fondamental et de ses harmoniques, il résulte de la formule (10) que les harmoniques les plus aigus arrivent les premiers, presque en même temps que le front de l'onde; les harmoniques les plus graves se séparent de plus en plus jusqu'au son fondamental qui arrive le dernier, ou plutôt jusqu'au dernier harmonique qui soit plus aigu que le son limite $\lambda_{n,p}$ relatif au nombre de nodales (n, p) de l'onde dont il s'agit.

A chaque nombre de nodales n, p correspond ainsi une certaine succession des harmoniques du même son; lorsque le mode d'émission du son provoque la formation simultanée de plusieurs systèmes de nodales différentes, y compris le système uniforme, il arrivera à distance z la succession suivante de sons :

1° Par l'onde uniforme : le son tout entier, avec ses harmoniques, mais l'intensité de ceux-ci d'autant plus réduite qu'ils sont plus aigus.

2° Par des ondes non uniformes rangées dans l'ordre des $\lambda_{n,p}$ décroissants; la succession des harmoniques à partir du plus aigu jusqu'à $\lambda_{n,p}$. Chaque groupe peut être bien séparé des autres si la distance est suffisante; mais à petite distance il peut y avoir enchevêtrement des groupes les uns dans les autres.

Comme la durée croît indéfiniment à mesure que λ se rapproche de $\lambda_{n,p}$, il pourra arriver qu'on cesse de faire attention avant l'arrivée de ces sons très voisins de la limite, ou qu'on hésite, vu le retard énorme, à les rapporter à leur véritable source. Il peut se faire aussi que les causes d'amortissement non entrées en compte dans notre théorie, agissant pendant un temps très long, éteignent les sons à propagation lente.

8. Pour un parcours d'un kilomètre dans la conduite de 3^m de diamètre, dont nous avons donné plus haut les

longueurs d'onde limites $\lambda_{n,p}$, nous avons réuni dans le Tableau suivant les retards des sons de longueur d'onde $0^m,50$, 1^m, $1^m,50$, 2^m, $2^m,50$, calculés par la formule (10) :

TABLEAU IV.

Retard en secondes par kilomètre de parcours.

n.	*p.*	$0^m,5$.	1^m.	$1^m,5$.	2^m.	$2^m,5$.
1	0	0,015	0,056	0,128	0,252	0,431
2	0	0,033	0,128	0,327	0,698	1,395
0	1	0,059	0,292	0,772	2,12	
3	0	0,074	0,348	1,022	3,60	
1	1	0,119	0,638	2,70		
2	1	0,208	1,275			
0	2	0,237	1,48			
3	1	0,312	2,73			
1	2	0,475	4,13			
2	2	0,520				
0	3	0,565				
3	2	0,743				

Le retard est infini pour $\lambda = \lambda_{n,p}$ (Tableau II).

9. En se bornant aux quatre principaux termes, qui ne donnent pas de circonférences nodales, mais seulement des rayons nodaux, qui peuvent jouer un rôle selon la remarque du n° 2, on obtient aux trois distances 1400, 4415 et 5815 les retards suivants :

TABLEAU V.

Retard à 1400^m.

n.	*p.*	$0^m,5$.	1^m.	$1^m,5$.	2^m.	$2^m,5$.
1	0	0,021	0,079	0,179	0,353	0,605
2	0	0,046	0,179	0,458	0,979	1,95
0	1	0,083	0,408	1,081	2,97	
3	0	0,104	0,488	1,403	5,04	

Retard à 4415^m.

n.	p.	$0^m,5$.	1^m.	$1^m,5$.	2^m.	$2^m,5$.
1	0	0,065	0,250	0,565	1,10	1,90
2	0	0,144	0,565	1,44	3,08	6,18
0	1	0,262	1,29	3,41	9,37	
3	0	0,328	1,54	4,52	15,90	

Retard à 5815^m.

n.	p.	$0^m,5$.	1^m.	$1^m,5$.	2^m.	$2^m,5$.
1	0	0,0861	0,329	0,743	1,47	2,50
2	0	0,190	0,743	1,90	4,06	8,13
0	1	0,346	1,70	4,49	12,35	
3	0	0,432	2,02	5,95	20,95	

10. *Arrivée du train d'ondes.* — Avant d'établir la comparaison avec les observations, une remarque est nécessaire. D'après la théorie, la vitesse de propagation employée pour le calcul du retard ne convient que pour la partie du train d'ondes dont l'intensité est devenue sensiblement uniforme; pour la région du maximum s'il est suffisamment étendu. Or ce maximum ne fournit pas de repère pour l'observation; le seul repère net est fourni par l'arrivée du train d'onde, c'est-à-dire par le moment où son intensité croît rapidement; quel est le retard par rapport à ce point de repère? Cela dépend de la manière dont se fait l'accroissement.

Si, après un court intervalle de temps, l'accroissement se faisait proportionnellement au temps, les dérivées secondes seraient encore nulles, dans les équations (8); la propagation serait la même que celle du maximum. Mais, si les dérivées secondes ne sont pas négligeables pendant la période variable, il en est tout autrement.

Avant l'émission du son, les amplitudes f_1, f_2 sont nulles. Au moment de l'émission, qu'on cherche à rendre

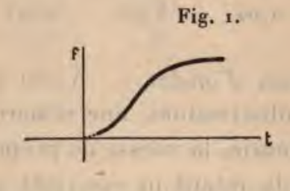
aussi nette que possible, les amplitudes commencent à croître très vite, et il y a au début une variation très rapide, équivalente à une discontinuité, qui se propage comme front d'onde avec la vitesse Ω. Mais, très peu de temps après, l'accroissement d'amplitude se poursuit sans qu'aucune des dérivées des f soit très grande; c'est cet accroissement dont il s'agit de suivre la propagation.

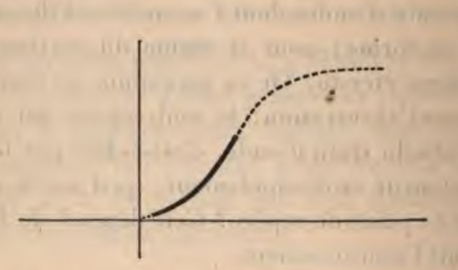
Soit alors, pour $z = 0$,

$$f_1 = a_1 t + c_1 t^2, \qquad f_2 = a_2 t + c_2 t^2. \tag{11}$$

Ces fonctions peuvent appartenir à deux types différents suivant le signe de $\frac{c}{a}$, comme le représente la figure :

Fig. 1.





Soient alors, à une distance z quelconque,

$$f_1 = a_1 t + b_1 z + c_1 t^2 + d_1 t z + e_1 z^2,$$
$$f_2 = a_2 t + b_2 z + c_2 t^2 + d_2 t z + e_2 z^2.$$

Les équations (8) deviennent

$$\Omega^2(2e_1 + 2\gamma b_2 + 2\gamma d_2 t + 4\gamma e_2 z) = 2c_1 - 2\theta\Omega a_2 - 4\theta\Omega c_2 t - 2\theta\Omega d_2 z,$$
$$\Omega^2(2e_2 - 2\gamma b_1 - 2\gamma d_1 t - 4\gamma e_1 z) = 2c_2 + 2\theta\Omega a_1 + 4\theta\Omega c_1 t + 2\theta\Omega d_1 z,$$

et doivent être satisfaites, quels que soient t_1 et z. On en tire finalement

$$(12)\quad \begin{cases} f_1 = a_1\left[t - \left(\dfrac{\theta}{\gamma\Omega} - \dfrac{c_2}{a_1}\,\dfrac{\theta^2-\gamma^2}{\gamma^3\Omega^2}\right)z\right] + c_1\left(t - \dfrac{\theta z}{\gamma\Omega}\right)^2, \\ f_2 = a_2\left[t - \left(\dfrac{\theta}{\gamma\Omega} + \dfrac{c_1}{a_2}\,\dfrac{\theta^2-\gamma^2}{\gamma^3\Omega^2}\right)z\right] + c_2\left(t - \dfrac{\theta z}{\gamma\Omega}\right)^2, \end{cases}$$

et $\theta^2 - \gamma^2$ est positif pour les sons dont les nœuds et les ventres se propagent.

Si a_1 et c_1 diffèrent de a_2 et c_2, l'amplitude du mouvement représenté par $\cos(\gamma z - n\Omega t)$ se propage avec une vitesse différente de celle du mouvement de

$$\sin(\gamma z - n\Omega t).$$

Les termes carrés se propagent tous deux avec la vitesse $\frac{\gamma\Omega}{\theta}$, comme le maximum d'intensité. Si, au lieu d'un développement limité aux termes du second degré, nous avions pris, pour les f, un développement plus étendu, il en eût été de même pour les termes du degré le plus élevé ; mais tous les autres auraient eu des formes encore plus compliquées.

11. L'intensité est donnée par $f_1^2 + f_2^2$; l'arrivée du son sera définie par le premier moment où une quelconque de ces deux fonctions cessera d'être très petite à la distance z considérée. Supposons que c'est la fonction f_1.

Supposons, en outre, que l'accroissement d'amplitude à l'origine ($z = 0$) est presque proportionnel au temps, plus exactement, que $\frac{c}{a\gamma\Omega}$ est un petit nombre.

Dans ce cas, l'*arrivée* du son d'intensité rapidement croissante est définie approximativement par

$$(13)\qquad t = \frac{\theta}{\gamma\Omega}\left(1 - \frac{c_2}{a_1\gamma\Omega}\,\frac{\theta^2-\gamma^2}{\theta\gamma}\right)z.$$

C'est la fonction f_1 qui arrive la première si l'on a

$$\frac{c_2}{a_1} > \frac{c_1}{a_2}.$$

Si, d'ailleurs, $\frac{c_2}{a_1}$ est positif, le retard est moindre que pour le maximum d'intensité. Le son perçu commence par être faible, et croît progressivement; l'arrivée du son fournit un repère médiocre pour l'observation, et doit donner à l'observateur l'impression qu'il ne l'a entendu et pointé que trop tard; c'est pourtant dans ce cas que le début du son est arrivé trop tôt.

Si, au contraire, $\frac{c_2}{a_1}$ est négatif, le retard est plus grand que pour le maximum d'intensité; l'intervalle entre le début du son et son maximum est moindre à l'arrivée qu'au départ; le son s'établit très vite; le repère fourni par l'arrivée du son est très net, et, pourtant, le son est alors arrivé trop tard.

Enfin, il peut même arriver, après un long parcours, que la formule donne un excès de retard du début par rapport au maximum d'intensité plus grand que le temps qui a séparé ce début du maximum à la source, c'est-à-dire que le maximum arriverait avant le commencement du son. Bien entendu, rien de tel ne peut se produire; cela indique seulement que, pour ces grandes portées, la formule (13) ne donne plus une approximation suffisante.

12. Ainsi, suivant le mode d'attaque du son, le retard à l'arrivée du son peut être plus grand ou plus petit que le retard du maximum d'intensité. Il est plus petit, et le son perçu s'établit progressivement lorsque le son croît de plus en plus vite, comme il doit arriver dans les instruments à vent lorsqu'on force progressivement la pression; dans les instruments à corde lorsqu'on accélère progressivement le mouvement de l'archet.

Si, au contraire, on établit dès le début la pression, ou

la vitesse de l'archet, le son est attaqué nettement sans brusquerie; le retard est égal ou supérieur à celui du maximum d'intensité.

Enfin, lorsqu'on débute par un excès de pression, ou un mouvement rapide de l'archet (*attaque nerveuse, grand détaché*), il peut arriver que le maximum coïncide pratiquement avec le début, et que le son décroisse ensuite très lentement. C'est dans ce cas seulement que le retard sera égal au retard théorique.

Remarquons enfin que les inégalités relatives sont faibles pour les sons graves voisins du son limite $\left(\frac{\theta^2-\gamma^2}{\theta\gamma}\text{ petit}\right)$, faibles aussi pour les sons très aigus, à cause de γ en dénominateur, et sont par conséquent plus accusées pour un certain son intermédiaire.

13. Les remarques qui précèdent font bien comprendre l'origine des grands écarts d'une observation à l'autre, malgré la précision des pointés sur l'arrivée de l'onde.

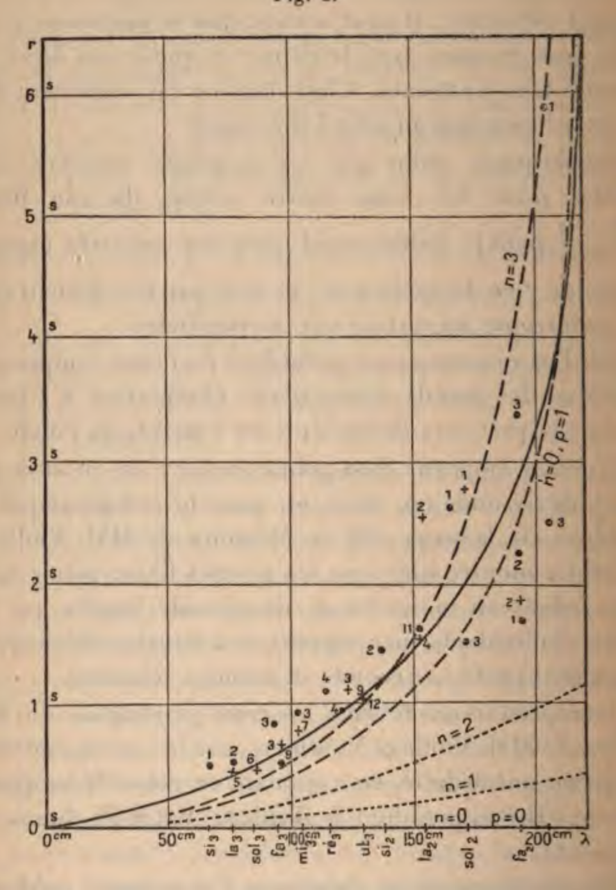
L'erreur moyenne d'un pointé au toc n'est en effet que de $\frac{1}{30}$ de seconde (p. 234), et, pour le son principal, le Tableau de la page 238 du Mémoire de MM. Violle et Vauthier montre bien que les pointés d'une même série concordent au moins au $\frac{1}{10}$ de seconde; tandis que les écarts individuels, par rapport aux courbes théoriques, dépassent parfois 1 seconde et même 2 secondes.

Je reproduis ci-dessous les trois graphiques du Mémoire de MM. Violle et Vauthier, avec la courbe moyenne qu'ils en ont déduite, en y ajoutant en pointillé les quatre courbes théoriques dont le Tableau V (n° 9) donne les éléments.

Ces tracés montrent clairement l'importance prédominante de l'onde J_0, et probablement de l'onde J_3, à la plus grande distance 5815^m. Aucun point ne peut être rapporté à l'onde J_1; quelques-uns compris entre J_0 et J_2 paraissent former un groupe régulier; mais aucun maxi-

mum des fonctions J_n ne s'intercale entre ces deux-là. La régularité de ce groupe de points est donc l'indice d'une influence parasite systématique.

Fig. 2.

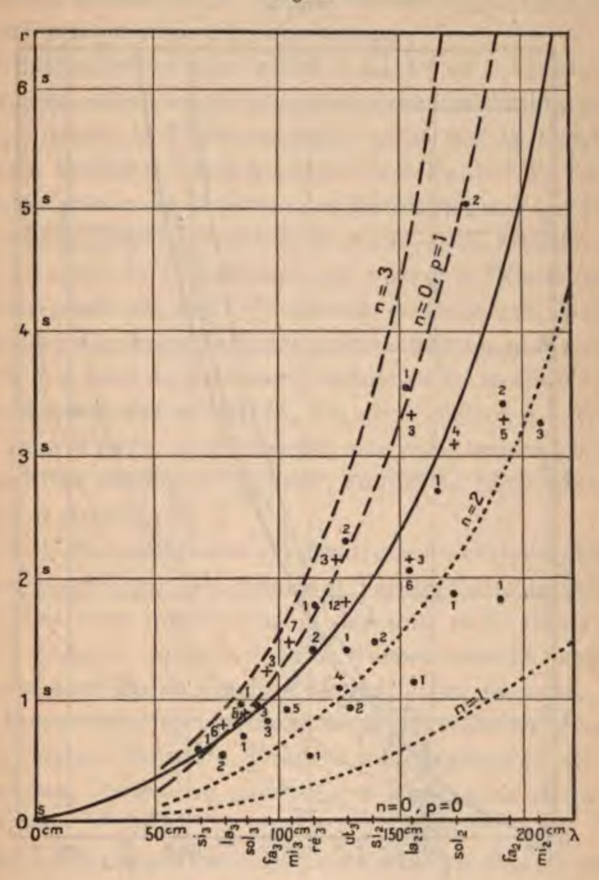


Quelques points aberrants ayant subi de grands retards aux courtes longueurs d'onde seraient attribuables à J_1 avec $p = 1$, et peut-être à J_2.

A 4415m, les points sont beaucoup plus aberrants.

Presque tous sont sur la courbe J_0, ou entre celle-ci et la courbe J_2. Beaucoup moins nombreux sont les points extérieurs à J_2, ou entre J_1 et J_2. Ici encore on serait tenté

Fig. 3.

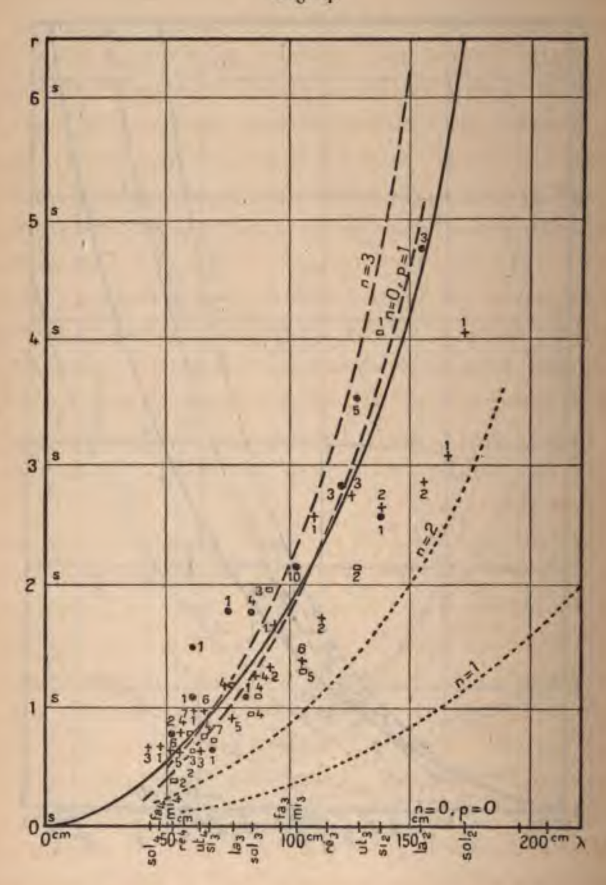


de trouver un second groupement en ligne intermédiaire entre J_0 et J_2; mais il n'y a aucune racine correspondante.

A 1400^m l'irrégularité est encore manifeste, avec groupement prédominant au voisinage de J_0 et de J_2.

Il est possible que les circonstances d'émission aient donné plus d'importance dans une expérience à l'onde J_0, dans une autre à l'onde J_1, etc. Mais il paraît bien cer-

Fig. 4.



tain que, dans chaque expérience isolée, tous les harmoniques ont dû revenir par la même onde (n, p); d'autre part, la position probablement excentrée de l'observateur assis ne paraît favorable qu'à la réception par les ondes

(0, 0), (0, 2), (2, 0), (2, 1); aux deux distances 1400^{m} et 4415^{m}, l'intercalation de l'instrumentiste sur le trajet de l'onde créant un plan nodal vertical, dans lequel se trouve certainement aussi l'observateur. C'est seulement à la distance maxima 5815^{m} que les ondes (1, 0), (1, 2), etc., (3, 0), ont pu atteindre l'observateur.

L'éparpillement plus grand à 4415^{m} et à 1400^{m} qu'à 5815^{m} me paraît mettre en pleine évidence l'influence désorganisante de l'instrumentiste placé sur le trajet de l'onde, comme je l'ai indiqué dès le début (n° **2**). La définition précise de la forme des parois est une condition essentielle pour la pureté de la transmission retardée.

La nature de l'instrument qui a servi à l'émission du son ne paraît pas avoir d'influence systématique. Mais la grandeur des écarts entre les points observés et la courbe en J_0 met bien en évidence l'influence du mode d'émission discutée aux n^{os} **10**, **11**, **12**, sur le retard à l'arrivée du train d'onde, seul observé, par comparaison avec le retard des maxima d'intensité, auquel se rapportent les courbes théoriques.

14. Une comparaison systématique du curieux phénomène observé par MM. Violle et Vauthier avec la théorie exigerait donc que l'émission des sons se fît d'une manière *connue*, suivant une loi d'accroissement, connue dans chaque cas en fonction du temps; ou bien que, par quelque artifice d'expérimentation, on réussisse à noter non l'arrivée du train d'ondes, mais le passage de son maximum, ce qui ne paraît guère susceptible de précision.

Mais cette condition n'est pas la seule; il faut en outre définir la position de la source dans la section droite, et celle de l'observateur, de manière à savoir par quelle onde s'effectue la propagation. Des diaphragmes convenablement perforés, d'après la distribution théorique des lignes nodales de la section droite du tuyau, placés au voisinage

de l'instrument et de l'observateur, permettraient de donner une prédominance marquée à l'un des types d'onde à volonté.

Malheureusement, les circonstances favorables se rencontreront difficilement. Le poli de la paroi et l'absence de cavités latérales sont indispensables pour la propagation lointaine du son. Dans un voyage récent au tunnel du Simplon (avril 1906), j'avais espéré pouvoir faire quelques observations à ce sujet; mais j'ai dû constater que, même pour le bruit du train, le son ne porte guère au delà de 200^m; ce qui est probablement dû surtout au ballast de la voie. Seuls les aqueducs paraissent convenables pour ce genre d'expériences.

15. *Résonance de la conduite.* — Revenons à la formule (12), qui donne la vitesse de propagation de l'amplitude élémentaire. Si la valeur de γ donnée par l'équation (2) est imaginaire, la vitesse de propagation ω donnée par l'équation (12) est complexe,

$$\omega = \frac{\Omega}{\alpha}\left(-\theta + \sqrt{\theta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\gamma' i}\right) = \omega_1 + i\omega_2.$$

en posant

$$\gamma = i\gamma'.$$

Cela veut dire que, dans l'expression de l'amplitude élémentaire, il y a deux facteurs : l'un, exponentiel à exposant réel, $e^{-\alpha\omega_2 t}$, correspond à l'extinction du son en fonction du temps, sur place; l'autre, $e^{-i\alpha(z-\omega_1 t)}$, correspond à une propagation avec la vitesse définie ω_1. Bien que rapides, les variations d'amplitude sont cependant énormément plus lentes que la période du son; les α sont donc très petits par rapport à θ, et aussi à γ ou γ' qui est de même ordre que θ, pour une conduite de quelques mètres seulement de diamètre, d'après l'équation (2) et les valeurs des $K_{n,p}$.

On a donc approximativement

$$\omega_1 = \Omega \frac{\alpha}{\theta}\left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma'^2}{\theta^2}\right), \qquad \omega_2 = \frac{\Omega\gamma'}{\theta}.$$

Le coefficient d'amortissement sur place est exactement le même que pour l'amplitude de l'onde éternelle; mais, tandis que les nœuds et les ventres ne se propagent pas, l'amplitude de l'onde émise pendant un temps limité se propage avec la vitesse ω_1, très petite par rapport à la vitesse de propagation du son, dans le rapport compris entre $\frac{1}{2}\frac{\alpha}{\theta}$ et $\frac{3}{2}\frac{\alpha}{\theta}$, et le rapport $\frac{\alpha}{\theta}$ a pour plus grande valeur, dans le développement de l'*amplitude en série* de Fourier, le rapport de la période du son au temps pendant lequel il a été émis.

De là provient bien évidemment la double impression décrite ainsi par MM. Violle et Vauthier (p. 211) :

« Lorsqu'un son est émis à l'intérieur du tuyau, il s'entend encore, après que l'émission a cessé, sous forme de résonance plus ou moins prolongée, tandis que le son même paraît s'enfuir dans le tuyau. » (Violle, p. 212.) « Cette résonance prend un éclat et une durée remarquables sur le $ré_2$ et sur le $ré_4$; pendant que le son émis s'éloigne, elle se prolonge fortement plusieurs secondes avec des renforcements périodiques donnant l'impression de battements très lents. Les autres notes, même les plus voisines, telles que l'ut_2 et le mi_2, n'offrent point une résonance aussi prolongée ni aussi énergique. »

La théorie fait prévoir ces résonances pour les sons limites, puisque ce sont les seuls dont l'intensité ne se propage pas. Ces sons sont réunis dans le Tableau III; le fait que la résonance n'ait été observée que pour un petit nombre d'entre eux semble indiquer que les subdivisions nodales correspondant aux autres ne se produisaient pas; mais il est curieux que les sons observés ne se rap-

portent qu'à J_0 ou J_3, même en tenant compte de la résonance marquée aussi sur sol_3, la_3 et sur sol_4. La position excentrée, tant de l'instrumentisme que de l'observateur, correspondait vraisemblablement à peu près aux circonférences nodales 2, 4, etc. et, par conséquent, supprimait les sons correspondants. Ces circonférences ont pour rayon $R\frac{K_{n',p'}}{K_{n,p}}$, soit $0^m,82$ pour $K_{0,2}$ et $0^m,43$, $0^m,79$, $1^m,13$ pour $K_{0,4}$; tandis que, pour $K_{0,3}$, les rayons sont $0^m,55$ et $1^m,05$.

Quant aux battements lents, il est possible qu'ils proviennent du retour simultané par J_0 et J_2, dont certains sons limites sont très voisins, $ré_4$, si_3, etc., ou par J_1 et J_3 (mi_4, ut_4).

16. La très lente propagation de l'intensité des sons voisins d'un son limite fournit l'explication du bruit qui accompagne la marche d'un convoi dans un tunnel (ou même dans une tranchée). Parmi tous les bruits dus au moteur et aux roulements, ceux qui diffèrent peu des sons limites du tunnel encombré par le convoi, tout en étant un peu plus graves, peuvent avoir une vitesse de propagation d'intensité très peu différente de celle du convoi. A chaque gabarit de tunnel et à chaque gabarit de wagons correspondrait donc un bruit capable de suivre le train, formé de sons distincts les uns des autres, sans rapport harmonique d'ailleurs, tous un peu plus graves que les sons limites, d'autant plus que la marche du convoi est plus rapide. Tous les autres sons abandonnent le convoi, soit à l'avant, soit à l'arrière. Pour que le convoi ne soit pas bruyant, il faudrait donc éviter la production de sons voisins des sons limites, et surtout des sons limites les plus graves.

RECHERCHES SUR LES URÉIDES.

PREMIER MÉMOIRE.

ACTION DE L'URÉTHANE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE ET SES DÉRIVÉS;

PAR M. L.-J. SIMON.

On connaît depuis longtemps des produits de condensation de l'uréthane avec les aldéhydes. Nencki (*D. ch. G.*, t. VII, 1874, p. 160) a montré que l'aldéhyde éthylique s'unissait avec l'uréthane pour donner la combinaison $CH^3-CH\langle{}^{NH-CO^2C^2H^5}_{NH-CO^2C^2H^5}$. Cette condensation s'effectue par simple mélange des deux constituants, mais elle est singulièrement facilitée par la présence d'une quantité même très petite d'acide chlorhydrique. Le produit est stable au sein de l'eau et peut cristalliser par refroidissement de sa solution chaude; il est au contraire décomposé en uréthane et aldéhyde lorsqu'on le chauffe avec les acides étendus. Bischoff (*D. ch. G.*, t. VII, 1874, p. 628) a obtenu la même combinaison par l'action de l'uréthane sur l'acétal en présence d'acide chlorhydrique. Il a préparé avec le chloral une combinaison d'un type différent $CCl^3-CH\langle{}^{OH}_{NH-CO^2C^2H^5}$ décomposée par l'eau en ses constituants.

Enfin Hantzsch plus récemment (*D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 1249) a reconnu que l'uréthane pouvait également se condenser avec les aldéhydes aromatiques en présence d'éthylate de sodium et il a obtenu avec l'acide glyoxylique CO^2H-COH, soit en le chauffant avec

l'uréthane, soit à froid en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, un produit du même type

$$CO^2H - CH\begin{cases} NH - CO^2C^2H^5 \\ NH - CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

dont il indique seulement le point de fusion, un dosage d'azote et la possibilité de l'obtenir cristallisé par refroidissement de sa solution aqueuse chaude.

On ne connaissait donc jusqu'ici aucune combinaison de ce genre avec les composés cétoniques. Le Mémoire actuel a comme premier résultat de combler cette lacune : l'acide pyruvique et son éther sont en état de se combiner avec l'uréthane dans les mêmes conditions que l'aldéhyde éthylique; mais, autant qu'il est légitime de le préjuger, ces combinaisons cétoniques paraissent bénéficier à cet égard d'une propriété d'exception, et d'ailleurs, même en ce qui les concerne, il faut déjà noter cette différence que l'acide peut se combiner directement au carbamate d'éthyle tandis que pour le pyruvate d'éthyle il faut recourir à l'assistance de l'acide chlorhydrique pour déterminer la condensation.

Le produit de cette condensation, l'acide diuréthanepyruvique, possède la propriété intéressante d'être décomposé par l'eau; en sorte qu'on est amené à considérer la réaction qui lui a donné naissance

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CO^2H + 2NH^2CO^2C^2H^5 \\ = H^2O + CH^3 - C - CO^2H \\ \qquad CO^2C^2H^5 - NH \diagup \diagdown NH - CO^2C^2H^5 \end{array},$$

comme une réaction d'équilibre analogue à l'éthérification, s'en rapprochant par certains points, mais s'en distinguant par le nombre et le mode de liaison des molécules intégrantes.

Cette action de l'eau ne se poursuit d'ailleurs pas sur les dérivés les plus immédiats de l'acide. Son éther éthy-

lique et son sel de potassium sont stables en présence de l'eau. Il y a entre cette stabilité vis-à-vis de l'eau et l'impossibilité de la synthèse directe un caractère corrélatif qu'il m'a paru intéressant de souligner quoiqu'il ne paraisse pas général, si l'on s'en rapporte aux faits observés sur ce même domaine par les auteurs cités plus haut.

Ces observations m'ont conduit [1] à rechercher et à isoler un produit du même type de condensation avec l'urée, l'acide homoallantoïque

$$\begin{array}{c} CH^3-C-CO^2H \\ \diagup\diagdown \\ NH^2-CO-NH \quad NH-CO-NH^2 \end{array},$$

sur lequel l'eau a une action décomposante tout à fait analogue qui avait empêché Grimaux de l'apercevoir dans ses recherches classiques sur la synthèse des uréides.

Le pyruvate d'éthyle se combine [2] comme l'acide lui-même sans intervention d'un condensant avec l'urée et fournit alors l'éther homoallantoïque qui n'est pas plus stable que l'acide lui-même en présence de l'eau, fidèle en ceci à la corrélation signalée plus haut.

La même suggestion m'a conduit [3] à examiner l'action de l'eau sur l'acide allantoïque, dérivé de l'allantoïne, et à caractériser la présence d'acide glyoxylique et d'urée dans la solution aqueuse réalisant ainsi la dernière transition entre l'acide urique et l'acide glyoxylique. Bien que les résultats de ces études ne soient pas consignés dans le présent travail, mais seront l'objet de Mémoires ultérieurs, je crois bon de les signaler dès maintenant, par suite de l'importance que doivent avoir à mon sens ces réactions d'équilibre dans les processus biologiques auxquels sont intéressés les diuréides.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 587.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 372.
(3) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 425.

ACTION DE L'URÉTHANE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

On introduit dans l'acide pyruvique pur (1^{mol}) un poids double d'uréthane (2^{mol}); on observe tout d'abord une dissolution partielle accompagnée d'un abaissement très notable de température. A un certain moment le tout se prend en masse et la température remonte. On complète alors la solution en chauffant légèrement jusqu'aux environs de 40° et l'on abandonne à soi-même. Le lendemain matin il s'est déposé sur les parois du vase et sur le fond quelques touffes de cristaux prismatiques. Ce dépôt augmente peu à peu. Quelques jours après on décante l'eau mère. Le solide est broyé avec de *l'eau*, essoré, lavé à *l'eau* et séché *à froid* sur papier ou assiette poreuse, finalement dans le vide sec. Les eaux mères et les eaux de lavage évaporées doucement à feu nu ne tardent pas à donner signe de cristallisation : on met alors sous un dessiccateur où tout se prend en masse. On traite ce dépôt comme le dépôt principal et finalement on obtient un excellent rendement du produit pur, l'acide diuréthane-pyruvique, dont la genèse correspond à l'équation indiquée plus haut.

Voici les résultats de quelques opérations :

I. 45^g d'acide et 90^g d'uréthane ont donné en produit pur 60^g au bout de 2 jours et 125^g en tout.

II. 200^g d'acide ont donné de même 310^g au bout de 4 jours et 433^g en tout.

III. 130^g d'acide ont donné de même 250^g au bout de 11 jours et 283^g en tout.

On a négligé dans ces évaluations les eaux mères finales encore assez abondantes des expériences II et III. Si l'on appelle *rendement* le nombre de molécules d'acide com-

biné pour 100 d'acide total, ces rendements sont pour les expériences citées :

I.	47	après	2 jours	et en tout	98,5
II.	55	»	4 »	»	77
III.	68	»	11 »	»	77

Remarques. — 1° Le mélange qui se prend en masse dès le début de l'opération est constitué par l'association de cristaux d'uréthane et du produit de condensation déjà formé : on s'en rend compte déjà par l'aspect hétérogène de la masse cristalline.

Dans une opération (Exp. III) j'ai laissé ce mélange se réchauffer spontanément : il s'est alors fluidifié de nouveau peu à peu, mais la fluidification n'a pas été complète; il est resté au fond du vase un dépôt d'acide diuréthane-pyruvique tandis qu'à la surface surnageait un excès d'uréthane en gros cristaux. Deux jours après le dépôt inférieur avait notablement augmenté; le dépôt supérieur avait diminué, mais il n'était complètement disparu que le lendemain, et, quant au premier, il continue à s'accroître lentement pendant 8 à 10 jours. Cette expérience montre en même temps que la réaction est immédiate à la température ordinaire, mais qu'elle ne s'y complète que lentement.

2° On broye et on lave les premiers dépôts à l'eau : il faut se garder d'employer l'alcool. Celui-ci dissout abondamment le produit cherché et ne le restitue qu'après évaporation. En outre, l'alcool réagit peu à peu sur l'acide pyruvique libre pour l'éthérifier, le pyruvate d'éthyle ne se condense pas dans ces conditions avec l'uréthane et se volatilise sans réagir. On aurait donc à subir pour l'obtention une perte de temps et une perte de matière.

L'éther n'est pas non plus un bon auxiliaire pour le lavage, comme on s'en rend compte par l'odeur fortement pyruvique du produit qu'il permet d'obtenir.

Dans une opération où l'on avait employé ce solvant, 160^g d'acide ont donné au bout de 5 jours 100^g de produit. Rendement, 44 pour 100.

3° Enfin, bien que l'eau soit le meilleur agent de lévigation, il faut bien observer dès maintenant qu'en présence d'eau l'acide diuréthanepyruvique ne se précipite pas.

On met sous cloche, à vide, en présence d'acide sulfurique, une dissolution de 50^g d'uréthane dans 100^g d'eau à laquelle on a ajouté 25^g d'acide pyruvique. 4 jours après l'eau a presque entièrement disparu et rien ne cristallise encore : 2 jours après apparaissent quelques cristaux et le lendemain tout est pris en masse : c'est l'acide diuréthanepyruvique pur.

Dans une autre expérience on a opéré en présence d'une quantité d'eau plus faible encore. On dissout 20^g d'uréthane dans 5^g d'eau à une température inférieure à 30° et l'on ajoute 10^g d'acide pyruvique pur, ce qui amène une élévation de température notable. On abandonne à soi-même à l'air libre : comme au bout de 5 jours rien ne s'est encore déposé, on introduit sous une cloche à vide et 3 jours après tout est pris en masse. Il suffit donc, pour empêcher le dépôt de l'acide diuréthanepyruvique, d'une quantité d'eau inférieure à la sixième partie du poids total de ses composants : uréthane et acide pyruvique.

4° En employant les substances réagissantes en proportion équimoléculaire le produit formé est toujours le même, malgré l'excès d'acide pyruvique et le rendement d'environ 71 pour 100.

50^g d'acide pyruvique et 50^g d'uréthane ont ainsi donné 50^g de produit pur après cristallisation dans l'alcool.

Enfin, il est presque évident de dire que l'agitation favorise la réaction en accélérant la formation du dépôt soit qu'on le produise dans la première phase, soit par la

suite. La dimension des cristaux varie suivant les conditions.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE DIURÉTHANEPYRUVIQUE.

L'acide diuréthanepyruvique ainsi obtenu est un corps blanc, très bien cristallisé, qu'on obtient par refroidissement de sa solution alcoolique chaude ou mieux par évaporation à froid de ses solutions alcoolique ou éthérée en jolis cristaux brillants. Il est très soluble également dans l'acétone et un peu moins dans le chloroforme; il est assez soluble dans l'acide acétique pour qu'on ait pu faire dans ce solvant une détermination cryoscopique. Il fond à 139° et reste facilement et longtemps en surfusion.

Analyse, cryoscopie, titrage.

I. 0,2943 ont donné par combustion 0,4706 de CO^2 et 0,1752 de H^2O.

II. 0,3112 ont donné par combustion $29^{cm^3},45$ de N, $t = 16,66$, $p = 764$.

III. 1,2595 ont abaissé de $0°,45$ la température de congélation de $48^g,28$ d'acide acétique.

IV. 0,6706 ont abaissé de $0°,25$ la température de congélation de $51^g,77$ d'acide acétique.

V. 3,5379 neutralisent en présence de phtaléine $28^{cm^3},9$ de KOH ($\theta = 0,498$).

VI. 10,2312 neutralisent en présence de phtaléine $46^{cm^3},75$ de KOH ($\theta = 0,882$).

	Calculé pour 100.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	43,54	43,61	»	»	»	»	»
H	6,45	6,61	»	»	»	»	»
N	11,29	»	11,29	»	»	»	»
M	248	»	»	225	220	247	248

Soumis à l'action de la chaleur l'acide fond à 139° lorsqu'il est absolument pur et sec, puis vers 180° il distille

un liquide huileux qui se concrète par refroidissement : c'est l'uréthane. Sous pression réduite les choses se passent de même : l'acide abandonne environ la moitié de l'uréthane qu'il renferme et il reste dans le ballon une substance gommeuse dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

L'acide diuréthanepyruvique se dissout à une douce chaleur dans l'anhydride acétique sans qu'il se produise la moindre coloration. Au bout de quelques jours il se produit une cristallisation : c'est l'acide inaltéré.

Il est également soluble dans l'acide sulfurique concentré; mais en projetant sur glace on ne recueille plus trace, par précipitation, du produit initial ni d'aucun autre. Cependant, en faisant réagir l'acide pyruvique sur l'uréthane en solution sulfurique ou la solution aqueuse concentrée d'uréthane sur une solution sulfurique d'acide pyruvique, on a pu obtenir une substance cristallisée soluble dans l'alcool, infusible, mais décomposable à 156°, pour laquelle l'analyse a fourni les résultats suivants :

0^g,2190 ont donné par combustion	0^g,3867 de CO^2 et 0^g,0973 de H^2O			
0,1404	»	8^{cm^3} N	$t = 15°$	$p = 768$
0,2912	»	17^{cm^3},2 N	$t = 16°$	$p = 768$

Ce qui correspond à

Pour 100.		
C		48,15
H		4,93
N	6,70	6,93

ACTION DE L'EAU.

L'acide diuréthanepyruvique est insoluble dans l'eau; on utilise cette insolubilité dans sa préparation pour la débarrasser de l'excès des constituants dont il est alors imprégné. Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau additionnée de phtaléine et qu'on fait tomber goutte à

goutte une liqueur alcaline titrée, il s'y dissout et la phtaléine, tout d'abord colorée par l'alcali, se décolore. La coloration ne persiste que lorsque a disparu le dernier grain d'acide en suspension. En d'autres termes, si l'on agite quelques instants un excès de cet acide avec une solution alcaline et qu'on filtre l'excès, la solution est neutre à la phtaléine. Au surplus, la potasse employée équivaut exactement au poids d'acide employé.

Cependant cet acide, insoluble dans l'eau, lui communique au bout de peu de temps à froid une réaction acide à l'héliantine; maintenu à son contact il disparaît peu à peu. Cette disparition est due non pas à une dissolution, mais à une véritable décomposition dans le sens de l'équation

$$\begin{array}{c} CH^3-C-CO^2H+H^2O \\ \diagup\;\diagdown \\ CO^2C^2H^5-NH\quad NH-CO^2C^2H^5 \end{array}$$
$$= CH^3-CO-CO^2H+2NH^2-CO^2C^2H^5.$$

C'est sans doute l'acide pyruvique qui communique à l'eau sa réaction acide; il est facile de prouver sa présence au moyen de la coloration bleue qu'il fournit après addition d'ammoniaque avec le nitroprussiate de sodium. On peut également le caractériser au moyen de sa phénylhydrazine par addition de chlorhydrate de phénylhydrazine ou même de phénylhydrazine, bien que le dépôt d'hydrazone soit alors moins immédiat.

Quant à l'uréthane, il suffit d'extraire à l'éther la solution aqueuse pour en récupérer une partie en nature et le spécifier alors par ses propriétés [point de fusion, transformation en cyanate (1) par la potasse alcoolique].

1° *Cette décomposition par l'eau froide est assez lente.*

---

(1) Ce cyanate peut être lui-même caractérisé par la coloration bleue qu'il donne sur le chlorhydrate d'hydroxylamine et le chlorure ferrique.

a. On maintient l'acide en excès au contact de 100^{cm^3} d'eau pendant 10 heures environ, et l'on titre la solution filtrée au moyen d'une solution titrée de potasse; la neutralisation exige $14^{cm^3},05$ d'une solution de titre 0,499.

Il y a donc eu $1^g,74$ d'acide décomposé en 10 heures par 100^{cm^3} d'eau. La solution neutre extraite à l'éther a fourni quelques centigrammes d'uréthane.

b. On place dans un tube bouché 5^g d'acide et 20^g d'eau et l'on agite de temps en temps le mélange; peu à peu il s'éclaircit et, au bout de 10 jours, tout est disparu. On peut donc dire, par proportionnalité, que dans ce délai 100^{cm^3} d'eau décomposent 25^g d'acide. La vitesse à l'heure de décomposition serait donc de $0^g,105$ environ, chiffre du même ordre de grandeur que $0^g,174$ qu'on déduirait de l'expérience précédente. Cette vitesse est trop faible pour entacher l'exactitude du raisonnement qui m'a permis de conclure à l'insolubilité de l'acide dans l'eau. La durée d'une expérience de titration et le volume d'eau présent ne sont pas suffisants pour permettre la mise en liberté d'une quantité appréciable d'acide pyruvique. Il est d'ailleurs de toute évidence que le titrage alcalimétrique ne peut fournir aucun renseignement sur la décomposition, puisque la molécule d'acide diuréthane pyruvique en fournit exactement une d'acide pyruvique.

Enfin, avant de quitter l'expérience actuelle, remarquons que la solution obtenue placée dans un dessiccateur à vide en présence d'acide sulfurique restitue intégralement en quelques jours l'acide diuréthane pyruvique initial et, à cet égard, une observation superficielle ne pourrait faire distinguer ce phénomène d'une dissolution ordinaire, alors que l'examen de la solution nous a montré qu'en réalité c'est une décomposition.

2° *La décomposition s'accélère notablement si la température s'élève.*

α. Si l'on chauffe dans un tube à essai l'acide en pré-

sence d'eau, il disparaît très vite et l'acide pyruvique peut être facilement caractérisé dans la liqueur.

D'autre part, rien ne se dépose par refroidissement.

On met en suspension dans 100^{cm^3} d'eau $1^{g},672$ d'acide diuréthanepyruvique, c'est-à-dire à peu près le même poids qui a disparu en 10 heures dans la première expérience : il disparaît en quelques minutes à peine si l'on tiédit en présence du même volume d'eau. J'ai vérifié dans cette expérience que le titrage ne devait pas être influencé par la décomposition : utilisé pour la neutralisation $13^{cm^3},40$ ($KOH, \theta = 0,5$), calculé $13^{cm^3},48$. La solution alcaline, extraite à l'éther, a fourni $0^{g},18$ d'uréthane, environ le cinquième de ce que pouvait fournir l'acide initial. La solution aqueuse additionnée de la quantité d'acide sulfurique titré équivalente à la potasse utilisée est extraite à l'éther en vue d'isoler l'acide pyruvique, mais on n'a rien pu extraire. Pour se rendre compte de cet insuccès il suffit de tenir compte du coefficient de partage de l'acide pyruvique entre l'éther et l'eau, qui est de $\frac{1}{6}$ environ. Un volume d'éther égal à celui de la solution aqueuse n'aurait donc pu enlever que $0^{g},08$ d'acide.

β. L'eau chaude dissout donc l'acide plus vite que l'eau froide; il va de soi que, pour dissoudre dans des temps égaux des quantités croissantes de substance, il faut élever de plus en plus la température. A l'étuve la moindre trace d'humidité provoque une décomposition de la substance solide, qui est alors manifestée par la perception de l'odeur très caractéristique de l'acide pyruvique. Il est impossible d'opérer ainsi la dessiccation parfaite de l'acide diuréthane pyruvique sans le souiller corrélativement des produits de sa décomposition. Bien plus, si l'on prolonge la chauffe, l'eau pourra provoquer la décomposition d'une quantité notable d'acide jusqu'à quinze fois son poids; les constituants liquides à cette température pourront entraîner en solution une nouvelle portion de sub-

stance, et le tout pourra être absorbé par le corps poreux assiette ou papier sur lequel l'échantillon a été déposé. On peut encore s'expliquer par cette action de l'eau à chaud la raison de cette observation que l'acide incomplètement desséché fond notablement au-dessous de son point de fusion et qu'il reste aussi facilement en surfusion.

3° A la suite de ces remarques on pouvait se demander si, dans la solution aqueuse, l'acide diuréthanepyruvique était entièrement dissocié, ou bien si une portion de cette matière insoluble dans l'eau pure n'était pas maintenue en solution par les produits de décomposition d'une autre partie, ou seulement par l'une d'entre eux; en d'autres termes, si la dissolution n'était que partielle. Je me suis adressé pour avoir quelques renseignements à cet égard à la méthode cryoscopique en opérant de la manière suivante :

Dans une quantité constante (30^g) d'eau pure (point de fusion) j'introduisais des quantités variables d'acide et je le faisais entrer en dissolution en quelques minutes en chauffant sans prolonger la chauffe. C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats inscrits dans le Tableau suivant.

Dans la dernière expérience seulement, on a chauffé jusqu'au voisinage de l'ébullition la solution déjà effectuée à une température inférieure.

Le poids moléculaire calculé de l'acide non dissocié est 248 et, pour l'acide complètement dissocié en trois molécules, le tiers, c'est-à-dire 83.

Numéro de l'expérience.	Poids de substance.	Abaissement du point de congélation.	Poids moléculaire.
I.......	0,3752	0,14	170
II......	0,7924	0,305	164,5
III.....	1,1886	0,56	134
IV.....	1,5276	1,02	95
V......	1,9014	1,43	84
VI.....	0,7761	0,38	129

De ces données, on peut conclure que :

1° La solution la plus concentrée qu'il a fallu chauffer au voisinage de l'ébullition est complètement dissociée (V);

2° Pour les solutions plus étendues réalisées à des températures inférieures la dissociation est incomplète, et d'autant moins complète que la solution est plus diluée (I, II, III, IV); pour les solutions les plus diluées la dissociation paraît telle que, pour une molécule dissociée, il en subsiste une non dissociée maintenue en dissolution par les produits de dissociation de la première (I, II);

3° Pour des concentrations voisines la dissociation croît lorsque la température de dissolution s'élève (compar. II et IV); corrélativement la dissociation peut être voisine pour des concentrations différentes obtenues à des températures différentes (compar. III et VI);

4° Pour que la dissociation soit complète il ne suffit pas que la température ait été portée jusqu'à la température de l'ébullition (VI), il faut encore que la concentration soit suffisante (V).

En résumé, si l'on ne tenait pas compte de l'influence de la température, on arriverait à cette conclusion paradoxale que la dissociation croît avec la concentration et, au surplus, même en en tenant compte, la complication du phénomène ne permet pas d'aboutir à une interprétation décisive.

En envisageant tout ce qui précède relativement à l'action de l'eau, on est cependant dans l'obligation de considérer la réaction qui aboutit à la formation de l'acide diuréthanepyruvique comme une réaction d'équilibre comparable à l'éthérification d'un acide ou d'une aldéhyde par un alcool,

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CO^2H \\ \quad + 2NH^2.CO^2C^2H^5 \rightleftharpoons H^2O + \qquad CH^3 - \underset{\diagup\;\diagdown}{C} - CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO^2C^2H^5 - NH \quad NH - CO^2C^2H^5. \end{array}$$

L'analogie devient encore plus pressante si l'on tient compte de la limite qui doit être commune aux deux réactions inverses. Je ne me suis pas proposé de déterminer dans le cas actuel la limite de l'une ou l'autre; mais, des faits signalés dans ce qui précède, on peut tirer à cet égard quelques renseignements. J'ai eu l'occasion de signaler qu'il suffit d'une quantité d'eau égale au sixième du poids total des composants acide et uréthane pour empêcher tout dépôt de leur produit de condensation. Il est facile d'en conclure une limite pour cette condensation.

Soient M et M' les molécules des constituants et P la molécule de leur produit de condensation; soient m le nombre des molécules M, et n le nombre des molécules de P. L'équation d'équilibre est la suivante :

$$(M + 2M')^m = (M + 2M')^{m-n} + P^n + nH^2O.$$

Traduisons en équation le fait indiqué plus haut

$$\frac{n \times 18}{(m-n)(M+2M')} = \frac{1}{6},$$

d'où

$$\frac{n}{m} = 0,71.$$

Le nombre de molécules d'acide condensé est donc 71 pour 100 molécules d'acide total.

D'autre part, les rendements indiqués au début dans des préparations de durée croissante croissent en se rapprochant de cette même limite, 47, 55, 68 pour 100, la durée croissant de 2 à 11 jours.

Les deux valeurs 71 et 68 sont : l'une en excès, l'autre par défaut; elles renferment donc la limite. Cette limite est voisine des limites d'éthérification des éthers et des acétals. C'est un caractère qui rapproche les deux groupes de phénomènes. Si l'on envisage le nombre de molécules qui entrent en jeu, l'équilibre des acétals serait le plus

voisin; mais, si l'on tient compte du mode de liaison des atomes, il faut bien reconnaître qu'il y a là un type nouveau, et dont je ne sache pas qu'on ait encore rencontré d'exemples,

$$\begin{matrix} & R-C-R' & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ R''-NH & & NH-R'' \end{matrix} + H^2O \rightleftharpoons \begin{matrix} R-CO-R' \\ + \\ 2NH-R''. \end{matrix}$$

ACTION DE L'ALCOOL.

L'eau dissout l'acide en le décomposant, l'alcool le dissout réellement. A froid, la dissolution est rapide; par évaporation dans le vide ou à l'air libre le produit uréthanique est régénéré sans altération en jolis cristaux bien formés. A chaud, l'alcool dissout une grande quantité d'acide, jusqu'à deux fois son poids, et après refroidissement l'excès recristallise peu à peu, assez lentement du reste. Une telle solution, conservée en vase fermé, a été examinée au bout de huit jours en vue de déterminer la solubilité; on a prélevé à plusieurs jours d'intervalle des prises de 2^{cm^3} et l'on a titré l'acide alcalimétriquement. Les nombres ont varié de $5^{cm^3},45$ à $5^{cm^3},35$ de KOH ($\theta = 0,885$) dans l'espace de dix jours.

Donc, 2^{cm^3} de solution renferment $1^g,2$ d'acide diuréthanepyruvique.

D'autre part, ces 2^{cm^3} pèsent $2^g,1$; la densité de la solution alcoolique est donc 1,05, et en outre on en conclut que 9^g alcool dissolvent à froid 12^g acide; 100^g alcool peuvent donc dissoudre 133^g d'acide à la température ordinaire.

Dans une solution alcoolique fraîche d'acide diuréthanepyruvique on ne peut déceler par son réactif habituel l'acide pyruvique libre; si, par comparaison, on projette une goutte de solution alcoolique dans l'eau, puis qu'on ajoute de l'ammoniaque et du nitroprussiate de sodium,

on voit se développer la coloration bleue caractéristique.

Lorsqu'on fait séjourner longtemps l'acide diuréthanepyruvique au sein de sa solution dans l'alcool fort, mais non absolu, l'eau renfermée dans l'alcool exerce son action de décomposition sans être entravée par l'alcool, et l'on peut alors caractériser dans la liqueur de petites quantités d'acide pyruvique libre.

Les chiffres qui précèdent, joints à l'observation précédente que l'eau peut décomposer six fois son poids d'acide, permettent de se rendre compte approximativement de la quantité d'acide pyruvique que peut souiller finalement la solution saturée à froid dans l'alcool à 95° : elle peut s'élever jusqu'au tiers de l'acide diuréthanepyruvique encore intact.

SEL DE PHÉNYLHYDRAZINE.

On dissout 10^g d'acide diuréthanepyruvique dans 10^g d'alcool chaud, on refroidit et l'on ajoute la quantité équimoléculaire de phénylhydrazine, ce qui détermine un léger échauffement, et l'on abandonne à soi-même.

Au bout de peu de temps tout est pris en une masse de conglomérats d'aiguilles associées en groupes d'étoiles; on broie avec de l'éther et on essore à la trompe. On obtient ainsi une matière *blanche* soyeuse qui a été desséchée à l'air, puis à l'étuve à 60° (rendement : 10^g).

Dans une autre opération analogue on avait laissé la solution alcoolique se refroidir et l'on avait décanté un léger dépôt d'acide diuréthanepyruvique cristallisé. Tout s'était passé de même. Dans les deux cas, les eaux mères abandonnent peu à peu un dépôt d'aiguilles *jaunes* se décomposant à 180°, et qu'on peut identifier aisément avec l'hydrazone pyruvique. La substance blanche fond à 125° sans décomposition : c'est le *sel de phénylhydrazine de l'acide diuréthanepyruvique*.

Analyse. — $0^g,3214$ ont donné par combustion $0^g,5948$ de CO^2 et $0^g,201$ de H^2O :

	Calculé.	Trouvé.
C............	50,56	50,47
H............	6,74	6,95

Ce sel, soluble et cristallisable dans l'alcool, présente vis-à-vis de l'eau une allure intéressante : il y est soluble à froid ; à l'ébullition il subit une décomposition représentée par l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\diagup\ \diagdown}{C}-CO^2H.C^6H^5.NHNH^2 \\ CO^2C^2H^5-NH\quad NH-CO^2C^2H^5 \\ = CH^3-\underset{\underset{N-NHC^6H^5.}{\|}}{C}-CO^2H+2NH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

On dissout 5^g de ce sel dans 100^g d'eau tiède, dans un ballon à fond plat ; une fois la solution réalisée sans que la température ait dépassé 40° on refroidit et l'on s'assure que rien ne cristallise après refroidissement, même en présence d'un germe. On chauffe alors à feu nu ; la liqueur incolore ou à peine jaunâtre prend vers 86° une belle teinte jaune d'or et il se forme dans le liquide de belles et très longues aiguilles dont la masse augmente rapidement. Dans l'intention de compléter la réaction, on maintient le ballon pendant une demi-heure au bain-marie, puis on le porte quelques minutes à l'ébullition, on refroidit et l'on filtre la liqueur jaune d'or.

Les aiguilles recueillies sur le filtre et séchées à l'étuve se comportent bien comme le phénylhydrazonepyruvique. (Récupéré 2^g sur $2^g,5$ calculé).

La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, laisse un dépôt d'uréthane facile à caractériser, mais trop volatil dans ces conditions pour être obtenu quantitativement.

Cette expérience m'a paru assez intéressante pour être répétée en utilisant la méthode cryoscopique.

On dissout, dans 30^g d'eau froide, $1^g,0356$ du sel de phénylhydrazine. L'abaissement du point de congélation observé est $0°,36$ et conduit au poids moléculaire 182, tandis que le sel dissocié en deux molécules, une d'acide et l'autre de base, exige 177,5.

Cette mesure étant faite, on chauffe la solution dans l'éprouvette laboratoire, d'abord au bain-marie, puis quelques instants à feu nu au voisinage de l'ébullition; on refroidit ensuite. Alors, brusquement, il se fait un abondant précipité d'aiguilles de phénylhydrazone pyruvique.

Sans se préoccuper de la présence de ce précipité, on procède de nouveau à la mesure cryoscopique et l'on trouve un abaissement de $0°,40$ très voisin du précédent et correspondant encore à l'existence de 2^{mol} dissoutes; seulement, ici, ce sont les 2^{mol} d'uréthane régénéré qui provoquent cet abaissement. En tenant compte de cette interprétation, on trouve pour le poids moléculaire de l'uréthane la valeur 82 (calculé : 89). L'interprétation suit donc bien qualitativement le phénomène; pour la justifier quantitativement, j'ai déterminé le poids de phénylhydrazone précipitée par la chauffe.

On filtre, on lave et l'on dissout dans un excès connu de potasse titrée; la solution obtenue est alors titrée acidimétriquement en présence de phtaléine.

On a ainsi obtenu $0^g,911$ de phénylhydrazone au lieu de 1,035. Il y a donc une perte très faible [1].

---

[1] Cette perte tient surtout à cette circonstance que la phénylhydrazone pyruvique, presque totalement insoluble dans l'eau, est un peu plus soluble dans la solution d'uréthane : c'est ainsi que le précipité de phénylhydrazone formé dans l'action de l'eau peut se dissoudre à l'ébullition dans des proportions beaucoup plus fortes que dans l'eau pure. Je me suis assuré directement que la phénylhydrazone pyruvique

Cette décomposition du sel de phénylhydrazine se fait d'ailleurs également à froid, mais plus lentement, du jour au lendemain, pour fixer les idées, soit avec de l'eau pure, soit en présence des acides dilués C'est pour cette raison que l'on observe la production du phénylhydrazone pyruvique dans les eaux mères de préparation du sel de phénylhydrazine.

Cette action de l'eau souligne d'une manière saisissante l'opposition de la stabilité de l'acide diuréthanepyruvique en solution alcoolique avec sa décomposition par l'eau. Les choses doivent se passer ainsi :

1° En solution aqueuse le sel est immédiatement dissocié en phénylhydrazine et acide diuréthanepyruvique.

2° L'acide diuréthanepyruvique est décomposé lentement à froid, mais immédiatement à chaud en uréthane et acide pyruvique.

3° L'acide pyruvique se combine immédiatement à la phénylhydrazine pour donner son hydrazone insoluble.

Sels d'aniline et de paratoluidine. — On dissout 25^g d'acide dans 25^g d'alcool, et l'on ajoute 9^g d'aniline. Quelques instants après la réaction commence à se manifester par le dépôt de sel. Le lendemain, on broie avec de l'éther, on essore à la trompe en lavant avec le même solvant et l'on sèche sur papier (rendement : 25^g de produit pur). On a répété la même opération en employant

---

était notablement plus soluble dans les solutions concentrées d'uréthane que dans l'eau pure et pouvait y cristalliser par refroidissement en prismes beaucoup plus volumineux.

En outre, il faut signaler que dans l'eau mère de filtration de l'hydrazone la potasse fait apparaître une coloration rose plus ou moins foncée qui est due, comme je m'en suis assuré, à l'action de l'eau chaude sur la phénylhydrazone pyruvique. La présence d'uréthane n'intervient que pour augmenter la solubilité et, par suite, l'intensité de la réaction. *La phénylhydrazone pyruvique a donc la propriété de donner par action prolongée de l'eau une coloration rose plus ou moins intense lorsqu'on la dissout ensuite dans un alcali.*

cette fois comme solvant les eaux mères éthéroalcooliques de la précédente. La réaction fait entrer l'éther en ébullition; tout se prend en masse lorsqu'on refroidit (rendement : 33g quantitatif).

Le sel ainsi obtenu est bien cristallisé et tout à fait blanc. Il est soluble dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement. Dans l'eau ce sel est un peu soluble à froid (approximativement $\frac{1}{15}$ de son poids). Par évaporation à froid dans le vide il est déjà légèrement altéré, mais enfin on peut en récupérer au moins la moitié à l'état de pureté en le broyant avec de l'éther et filtrant. Mais dans l'eau chaude il est beaucoup plus altéré et, en tout cas, ne cristallise pas par refroidissement de la solution comme il le fait en solution alcoolique : on perçoit fortement l'odeur d'aniline ([1]).

Il est anhydre et se décompose vers 122° : le liquide provenant de cette décomposition se concrète de nouveau par refroidissement en une substance jaune.

Analyse. — 0g,2865 ont donné par combustion 0g,5549 de CO^2 et 0g,1770 de H^2O :

	Calculé.	Observé.
C.............	52,8	52,82
H.............	6,7	6,86

Le sel de paratoluidine se prépare comme le précédent et le rendement est aussi avantageux. Il est également très bien cristallisé, anhydre et se décompose à la température de 128°, c'est-à-dire à quelques degrés plus haut que le sel d'aniline. Le résidu de cette décomposition se concrète par refroidissement.

Diuréthanepyruvate de potassium. — Ce sel ne peut s'obtenir par l'action de l'uréthane sur le pyruvate de po-

(1) Les eaux mères de préparation abandonnent en petite quantité l'acide quinaldine carbonique provenant d'une action secondaire analogue à ce qui se passe pour le sel de phénylhydrazine.

tassium d'après l'équation suivante :

$$CH^3 - CO - CO^2K + 2NH^2 - CO^2C^2H^5$$
$$\rightarrow H^2O + CH^3 - \underset{\diagup\;\diagdown}{C} - CO^2K$$
$$CO^2C^2H^5 - NH\ NH - CO^2C^2H^5.$$

Si, à une solution aqueuse neutre et diluée de pyruvate de potassium (1^{mol}), on ajoute l'uréthane (2^{mol}) et qu'on évapore au bain-marie, de manière à chasser presque entièrement l'eau, l'uréthane cristallise en grande partie après refroidissement; l'eau mère décantée fournit le pyruvate de potassium caractérisé par ses réactions.

Le sel de potassium cherché s'obtient, au contraire, aisément par l'action de l'acide sur la base. Dans un premier essai on avait opéré de la manière suivante : on dissout la potasse solide dans un peu d'eau et l'on y ajoute l'acide diuréthane pyruvique jusqu'à neutralisation, puis un peu d'alcool : rien ne se précipite. On filtre et l'on abandonne à l'évaporation, d'abord à l'air libre, puis dans le vide sec; il se fait sur les parois au-dessus de la surface libre des efflorescences blanches d'apparence amorphe; on retire finalement la matière semi-solide, on développe par agitation la cristallisation microscopique et l'on place sur assiette poreuse.

Après avoir reconnu la stabilité du sel au sein de l'eau chaude et sa grande solubilité dans l'alcool, on a modifié comme il suit la technique qui est alors définitive :

On dissout 5^g de potasse dans 100^g d'eau et l'on y ajoute la quantité d'acide qui la neutralise (environ 20^g), puis on évapore au bain-marie jusqu'à éliminer presque entièrement l'eau (93^g); on ajoute un germe et on laisse refroidir. Le lendemain la cristallisation commence : il se produit de place en place de gros amas isolés; le surlendemain tout est concrété autour de ces amas sans qu'il reste de liquide entre eux; on sort du cristallisoir; on

broie au mortier avec de l'éther anhydre, on essore et l'on sèche à l'air. Le rendement est de 21^g et le sel est pur.

Ce sel est blanc, bien cristallisé, il apparaît au microscope sous forme de petites lamelles rhombiques bien formées. Il est hydraté : il renferme 1^{mol},5 d'eau qu'il perd dans le vide sec ou même à l'étuve à 110°-120° et qu'il reprend à l'atmosphère humide. Il a été analysé en transformant le métal en sulfate, à la manière habituelle, en calcinant longtemps, plus de 6 heures, au moufle surbaissé.

I.	1,9947 de sel pesé après dessiccation à froid dans le vide devient 2,1393 après hydratation spontanée à l'air, et fournit après calcination, avec SO^2H^2...............	$0^g,588$ SO^4K^2
II.	$0^g,578$ hydraté fournit par calcination.....	0,1594 SO^4K^2
III.	$0^g,9662$ de l'échantillon précédent perd à l'étuve à 110°-120°, 0,0932 et fournit après calcination...........................	0,2452 SO^4K^2

Rapporté à la matière sèche.	Calculé pour $\frac{3}{2}$ H^2O.	Trouvé. I.	II.	III.
H^2O pour 100..........	9,44	7,48	»	10,67
K pour 100.............	13,63	13,63	13,67	13,63

D'après le mode opératoire utilisé, la première valeur trouvée pour l'humidité doit être par défaut et la seconde au contraire par excès; elles comprennent donc la véritable valeur.

Le sel de potassium est extrêmement soluble dans l'eau froide : la solubilité n'a pas été exactement déterminée, mais on peut, en tout cas, dire que l'eau froide dissout très rapidement son poids de ce sel. Il est également très soluble dans l'alcool fort; on peut le faire cristalliser dans ce solvant par refroidissement de sa solution bouillante; il est même soluble dans l'alcool éthéré. Il ne peut donc

être précipité de sa solution aqueuse par l'alcool, ni même par l'alcool éthéré.

Il est stable au sein de l'eau : on peut tout d'abord s'assurer que la solution ne renferme pas de pyruvate de potassium libre : il suffit pour cela d'ajouter un excès d'ammoniaque, un peu de nitroprussiate et de tiédir : on ne perçoit aucune coloration, tandis qu'il s'en produit dans les mêmes conditions avec le pyruvate de potassium. Cette coloration se produit d'ailleurs si l'on commence par ajouter une goutte d'acide chlorhydrique à la solution saline et qu'on continue comme précédemment. D'ailleurs, la préparation même de ce sel, comme sa dessiccation à l'étuve, nous affirment sa stabilité en présence de l'eau, qui sera en outre confirmée par des expériences relatées plus loin. Cette stabilité, au sein de l'eau, du sel de potassium, est à rapprocher de l'instabilité si curieuse de l'acide lui-même, et paraît corrélative de l'impossibilité de préparer le sel par union directe de l'uréthane et du pyruvate de potassium. On ne peut donc non plus revenir directement du diuréthanepyruvate de potassium à ses constituants. On peut en revanche revenir à l'acide lui-même. Nous allons examiner les circonstances qui accompagnent cette régénération.

Action des acides sur le sel de potassium. — 1° On dissout 2^g de sel dans 2^{cm^3} d'eau ; on refroidit extérieurement avec de la glace et l'on ajoute $0^{cm^3},30$ d'acide sulfurique pur ; l'acide diuréthanepyruvique libéré se prend en une masse d'abord pâteuse puis dure ; on filtre l'eau mère, on lave le solide et l'on titre alcalimétriquement.

La neutralisation exige $7^{cm^3},20$ de KOH ($\theta = 0,885$), ce qui correspond à $1^g,995$ de sel. Le rendement est donc quantitatif ; on a retrouvé, d'autre part, dans l'eau de lavage l'excès d'acide sulfurique employé.

En opérant à froid, en présence d'une très petite quantité d'eau, la récupération est intégrale.

2° On dissout 2^g de sel dans 2^{cm^3} d'eau, on refroidit extérieurement avec de la glace et l'on fait couler goutte à goutte en agitant 10^{cm^3} d'acide sulfurique titré ($\theta = 0,483$) ($7^{cm^3},25$ correspondraient à la quantité d'alcali du sel). Les premières gouttes font apparaître un léger dépôt solide, une sorte de lamelle gélatineuse qui adhère au fond et qui ne disparaît pas tout d'abord par agitation. Les gouttes suivantes produisent un précipité éphémère que l'agitation dissipe. Quand on a ajouté ainsi quelques centimètres cubes, l'addition ultérieure ne produit plus d'effet jusqu'au moment où tout a été versé. Il se fait alors un précipité cristallin qui augmente peu à peu et qui semble provoquer la transformation en cristaux semblables de la gelée tout d'abord déposée au fond du vase. On filtre, la liqueur filtrée mise en observation ne laisse plus rien déposer; après quelques minutes on y ajoute une nouvelle quantité d'acide titré (10^{cm^3}) et l'on continue à observer pendant une demi-heure : rien ne se dépose. On en conclut que l'excès d'acide de même concentration n'a plus d'action et que la durée de précipitation était suffisante.

Le précipité filtré est alors lavé à l'eau (25^{cm^3}) et dosé alcalimétriquement. La neutralisation exige $5^{cm^3},35$ de KOH. Récupéré : $1^g,482$, c'est-à-dire 74 pour 100.

J'ai décelé corrélativement la présence dans les eaux mères d'acide pyruvique libre, en ajoutant quelques gouttes de phénylhydrazine : il ne se fait rien sur-le-champ; mais, au bout de peu de temps, au bain-marie, on voit se produire un dépôt de phénylhydrazone pyruvique, qui est dosé alcalimétriquement après filtration et lavage.

La neutralisation exige $1^{cm^3},1$ de KOH, ce qui correspond à la décomposition de $0^g,305$ de sel.

Dans une autre expérience conduite exactement comme celle-ci et dont les résultats concordaient ($5^{cm^3},30$ de KOH au lieu de $5^{cm^3},35$) on s'est assuré en titrant l'acidité des

eaux du filtrage et du lavage que l'ensemble des liqueurs alcalines ajoutées dans les deux parties de l'opération équivalait bien aux 10^{cm^3} d'acide sulfurique titré employé au début.

3° On a refait l'expérience en changeant l'ordre des mélanges et en utilisant une quantité d'eau plus grande.

On prend 10^{cm^3} d'acide sulfurique titré, on y ajoute 7^g de glace pure pour le refroidir à 0° et l'on ajoute rapidement la solution de 2^g de sel de potassium dans 2^{cm^3} d'eau, puis 3^{cm^3} d'eau de lavage du vase employé à cette dissolution.

Les choses se passent comme précédemment. Au bout de 20 minutes, on filtre, on lave et l'on titre.

La neutralisation exige $4^{cm^3},70$ de KOH, ce qui correspond à $1^g,278$ de substance. Rendement : 64 pour 100.

La dilution diminue donc le rendement.

4° Les deux expériences qui suivent ont pour objet d'observer l'influence de la durée de la précipitation.

On recommence exactement les essais (du n° 2) en évitant de frotter les parois du vase avec une baguette et en cessant même d'agiter dès que commence la précipitation; celle-ci se trouve alors ralentie.

Le dépôt, filtré au bout de 45 minutes, exige pour sa neutralisation $4^{cm^3},0$ de KOH, le dépôt ultérieur filtré le lendemain exige pour sa neutralisation $0^{cm^3},70$. Donc en tout même rendement que dans la précédente expérience.

On recommence en laissant le dépôt s'effectuer sans aucune espèce d'agitation, il se produit alors très lentement par accroissement d'un petit nombre de cristaux qui se présentent en rosettes d'aiguilles parfaitement formées et de dimensions notables. Au bout de 6 heures on filtre et l'on titre. La quantité de potasse exigée et, par suite, le rendement sont identiques aux résultats précédents. On s'est d'ailleurs assuré que l'eau mère agitée en

présence d'un germe ne fournit plus trace d'un corps solide.

Le rendement diminue donc dans ce mode de précipitation comme avec la dilution. Il est de 64 pour 100.

5° J'ai alors réuni les deux causes de perte en augmentant la dilution et n'agitant pas.

J'ai dissous $2^g,7432$ d'acide diuréthanepyruvique dans 20^{cm^3} de KOH titré et j'ai ensuite ajouté 10^{cm^3} SO^4H^2 titré. Dans ces conditions, au bout de 24 heures il ne s'est produit qu'un dépôt très faible, négligeable de petits cristaux d'acide restitué [1]. J'ai vérifié, en outre, dans cet essai qu'on peut titrer, assez mal d'ailleurs, l'acide en présence de méthylorange par addition de l'acide titré :

	cm^3
SO^4H utilisé..................	7,30
KOH correspondant.............	7,96
KOH en excès calculé...........	7,50

Donc, la dilution étant d'environ $\frac{1}{10}$, le rendement tombe à très peu de chose si l'on n'agite pas.

6° Les expériences suivantes ont porté sur des doses massives de sel et ont eu pour but particulier de démontrer la stabilité du sel en solution aqueuse chaude.

On dissout 26^g d'acide diuréthanepyruvique et 7^g de potasse pure de Merck dans 63^g d'eau; cette solution est divisée en trois portions égales de 32^g.

L'une est conservée sur glace, la seconde est chauffée un quart d'heure au bain-marie bouillant et la troisième y est maintenue une heure et est ensuite portée quelques minutes à l'ébullition. Ceci fait, les trois échantillons refroidis sont précipités par des quantités égales d'acide chlorhydrique pur (16^{cm^3} HCl à 22° dilué au tiers); les

(1) Le lendemain le léger dépôt cristallin a disparu. Ceci résulte de l'action inverse de l'eau sur l'acide diuréthanepyruvique, c'est dans cette action antagoniste de la précipitation de l'acide qu'il faut chercher l'explication des déchets signalés ici.

choses se passent identiquement dans les trois cas ; il se fait tout d'abord un précipité filamenteux et gélatineux qui, par agitation, se transforme brusquement en une sorte de grenaille. Finalement on lave à l'eau, puis à l'alcool et l'on sèche sur plaque poreuse. Le solide est bien l'acide initial avec toutes ses propriétés. Le rendement en matière sèche, 6g, est le même pour les trois échantillons : 69 pour 100 pour une dilution d'environ $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire une partie de sel pour deux parties d'eau.

Cette expérience nous montre que la substance précipitée est bien l'acide initial, que l'acide chlorhydrique agit comme l'acide sulfurique et que la chaleur n'a aucune action sur la solution aqueuse du sel.

Le produit récupéré a été de nouveau dissous dans la potasse et traité par l'acide sulfurique comme il avait été traité auparavant par l'acide chlorhydrique. L'apparence de la précipitation, passage de l'état gélatineux à l'état grenu, a été la même à cette dose massive et le rendement à peu près semblable.

Enfin, dans une autre expérience, on a maintenu la solution alcaline pendant plusieurs heures à la température du bain-marie bouillant et l'on a précipité ensuite par l'acide sulfurique sans noter aucun changement.

Action des solutions métalliques sur le diuréthanepyruvate de potassium. — Il y a lieu de distinguer si l'on emploie le sel de potassium en solution concentrée ou étendue.

En solution concentrée les acétates de plomb, de baryum, de manganèse, de zinc, le nitrate d'argent donnent des précipités blancs.

Les sels ferriques (chlorure, alun, nitrate) donnent un précipité jaune tirant sur le rose soluble dans un excès de chacun des réactifs et disparaissant du jour au lendemain. Même en solution concentrée, les sels de calcium, de nickel, de cuivre ne donnent rien.

En solution étendue les sels de plomb, d'argent, de baryum, de zinc ne donnent plus aucun précipité immédiat; il en est de même du nitrate mercureux. Le nitrate mercurique seul donne encore un précipité blanc soluble dans un excès de chacun des réactifs.

Sel de sodium. — La solution aqueuse de soude neutralisée par l'acide, placée sous un dessiccateur à vide, ne cristallise pas; on évapore alors au bain-marie bouillant, la cristallisation se produit en petites aiguilles; il est nécessaire de la poursuivre au bain-marie, car ce sel est très déliquescent. Abandonné à l'air libre il s'empare peu à peu de l'eau jusqu'à s'y dissoudre intégralement.

Pour préparer un échantillon pur on reprend par très peu d'alcool et l'on essore; l'eau mère alcoolique évaporée au bain-marie bouillant fournit une nouvelle récolte de petites aiguilles associées en rosettes.

I. 0,3718 donnent après calcination avec SO^4H^2. 0,0974 SO^4Na^2
II. 0,5330 » » » . 0,1398 »

Calculé pour $C^9H^{15}N^2O^6Na$.	Trouvé. I.	II.
8,52	8,48	8,50

Ce sel, extrêmement soluble dans l'eau, est également soluble dans l'alcool et même dans l'alcool éthéré; sa solution aqueuse concentrée précipite le nitrate d'argent.

Sel d'ammonium. — On dissout l'acide dans l'ammoniaque pure aqueuse étendue, puis on fait évaporer dans un dessiccateur à vide. Lorsque le dépôt paraît sec, on le retire. Le sel est bien cristallisé et anhydre.

0,3048 ont donné par combustion. 0,4529 de CO^2 et 0,2000 d'H^2O

	Calculé.	Trouvé.
C..............	40,75	40,52
H..............	7,17	7,29

Ce sel additionné d'ammoniaque et de nitroprussiate de sodium ne donne rien ; mais, si l'on chauffe préalablement avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la réaction colorée bleue de l'acide pyruvique se produit.

Le sel est donc stable en solution aqueuse comme le sel de potassium.

Sel d'argent. — La solution étendue des sels alcalins ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent; en solution concentrée il se produit un précipité blanc, sorte de bouillie impossible à filtrer, difficile à laver, qu'on sèche sur plaque poreuse à froid puis à 110°-115°, température à laquelle le sel subit un commencement de décomposition.

I. 0,742 donnent par calcination..... 0,2274 d'argent
II. 0,831 » » ..... 0,2410 »

Calculé pour $C^9H^{15}N^2O^6Ag$.	Trouvé. I.	II.
30,42	30,64	28,99

Ce sel est réduit lentement à l'ébullition et même à froid plus lentement encore. Il est soluble dans la solution bouillante de nitrate d'argent et cristallise par refroidissement. Lorsqu'on essaie de le préparer à partir des solutions bouillantes équimoléculaires du sel de potassium et de nitrate d'argent il ne se produit rien après refroidissement. Au bout de quelques jours j'ai recueilli une très belle cristallisation d'un sel d'argent en belles écailles brillantes d'aspect métallique. C'est du pyruvate d'argent.

I. 0,5012 ont donné.... 0,2777 d'argent
II. 0,3325 » .... 0,1843 »

Calculé pour $C^3H^3O^3Ag$.	Trouvé. I.	II.
55,38	55,40	55,43

Sel de baryum. — On mélange l'acide diuréthanepyruvique avec du carbonate de baryum humide et un peu d'eau (40g ou 50g pour 10g d'acide), il se fait à froid une vive effervescence de gaz carbonique; quand elle est terminée on porte à l'ébullition, on filtre et l'on fait évaporer sous un dessiccateur.

Le sel se présente sous forme d'une matière cotonneuse.

0,7861 ont donné par calcination avec SO^4H^2.. 0,2978 SO^4Ba

Calculé pour $(C^9H^{15}N^2O^6)^2Ba$.	Trouvé.
22,47	22,29

Sel de magnésium. — On opère comme précédemment.

I. 0,4259 ont donné par calcination ..... 0,0342 de MgO
II. 0,7657 » » ..... 0,1406 »

Calculé pour $(C^9H^{15}N^2O^6)^2Mg$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
7,78	8,03	7,96

Diuréthanepyruvate d'éthyle. — L'acide diuréthanepyruvique, très soluble dans l'alcool, ne s'éthérifie pas à son contact direct.

1° Si dans la solution alcoolique on fait passer un courant de gaz chlorhydrique et qu'on neutralise ensuite par le carbonate de sodium, il se fait un précipité qui, filtré, lavé et séché, est l'éther cherché

$$
\begin{array}{c}
CH^3 - C - CO^2H + C^2H^5OH \\
\diagup\diagdown \\
CO^2C^2H^5 - NH \quad NH - CO^2C^2H^5 \\
= \quad CH^3 - C - CO^2C^2H^5 + H^2O \\
\diagup\diagdown \\
CO^2C^2H^5 - NH \quad NH - CO^2C^2H^5.
\end{array}
$$

2° On peut l'obtenir également à partir du pyruvate d'éthyle, mais à l'aide d'un condensant.

On fait dissoudre dans un matras 25^{g} d'uréthane (2^{mol}) dans 16^{g}-17^{g} de pyruvate d'éthyle (1^{mol}). La solution est accompagnée d'un abaissement de température. On complète la dissolution en chauffant à une température inférieure à 40°. Sur la fin, il se produit de petits cristaux aciculaires qu'on redissout en chauffant légèrement. Le lendemain, il se produit de beaux cristaux d'uréthane.

Dans une autre expérience, faite sur des quantités équimoléculaires des deux produits, il ne s'est fait aucun dépôt au bout de 5 jours. *Le pyruvate d'éthyle ne s'unit donc pas directement à l'uréthane.* On fait alors passer dans la solution où l'uréthane a cristallisé un courant de gaz chlorhydrique qui échauffe la masse (de 18° à 28° environ); une heure après, la liqueur est devenue visqueuse; on ajoute un germe qui détermine la cristallisation graduelle; elle se produit d'ailleurs du jour au lendemain en l'absence de tout germe. Si l'on chauffe le ballon, la substance se dissout peu à peu en même temps que la liqueur dégage des fumées d'acide chlorhydrique; quand tout est refroidi, on amorce de nouveau la cristallisation : tout se prend en masse. On peut alors précipiter par l'eau directement ou bien redissoudre dans l'alcool chaud, et précipiter ensuite. Dans l'évaporation de cette solution alcoolique au bain-marie, on ne perçoit plus l'odeur si pénétrante du pyruvate d'éthyle. Il se fait dans l'eau un premier dépôt qu'on sépare; les eaux mères en fournissent, après évaporation, une nouvelle récolte (1).

On a obtenu le même produit en employant des quan-

(1) Cette condensation d'un éther cétonique avec l'uréthane, en présence d'acide chlorhydrique, n'est pas générale. Je n'ai pas su la réaliser avec l'éther oxalacétique, qui est cependant très voisin du pyruvate d'éthyle.

tités équimoléculaires d'uréthane et de pyruvate d'éthyle, c'est-à-dire un grand excès de ce dernier. Dans cette opération, 50g d'uréthane ont fourni 43g d'éther, alors que le rendement théorique serait de 77g. Le rendement est donc moins bon que pour l'acide, et cependant on ne peut l'attribuer, dans cette expérience, à la volatilité de l'éther pyruvique qui était en grand excès :

$$CH^3 - CO - CO^2C^2H^5 + 2NH^2CO^2C^2H^5$$
$$= \quad CH^3 - C(NH - CO^2C^2H^5)(NH - CO^2C^2H^5) - CO^2C^2H^5 + H^2O$$

3° Enfin, on peut préparer le même produit sans isoler intermédiairement ni le pyruvate d'éthyle, ni l'acide diuréthanepyruvique; il suffit de faire passer un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange des trois produits : l'acide pyruvique (1^{mol}), l'uréthane (2^{mol}) et l'alcool (2^{mol}). Avec ces proportions, tout se dissout sans que l'on ait à chauffer. On élimine l'excès d'alcool et l'on précipite dans une solution aqueuse de carbonate de sodium

$$CH^3 - CO - CO^2H - 2NH^2CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH$$
$$= 2H^2O + CH^3 - C(NH - CO^2C^2H^5)(NH - CO^2C^2H^5) - CO^2C^2H^5$$

L'éther ainsi obtenu est un solide blanc susceptible de bien cristalliser par évaporation de sa solution alcoolique; il fond à 109° quand il est très pur et est assez stable pour pouvoir être distillé sous pression réduite; il distille à 173° sous la pression de 10^{mm} et peut être sublimé à plus basse température. La sublimation ou la distillation ne paraissent pas cependant aussi efficaces que la cristallisation pour le purifier.

Chauffé en présence de l'eau, il y fond et se concrète par refroidissement, sans s'y dissoudre en quantité notable. Cependant, il y est légèrement soluble, comme le prouve la cristallisation produite par refroidissement

dans la masse liquide elle-même. En tout cas, il n'est ni saponifié, ni décomposé par l'eau, et cette stabilité prend de l'intérêt si on la rapproche de l'instabilité de l'acide lui-même dans les mêmes conditions.

Il n'est pas non plus indifférent de constater que cette différence de stabilité ne se présente pas pour l'acide et l'éther diuréthaneglyoxyliques ([1]), qui sont tous deux stables dans l'eau bouillante et qu'elle ne se présente pas davantage pour l'acide et l'éther homoallantoïques, qui sont tous deux décomposés par l'eau bouillante en urée et acide, ou éther pyruvique, comme je l'ai signalé antérieurement (*loc. cit.*). Il est peut-être plus important encore de remarquer que ces deux derniers produits se font à partir de l'urée et de l'acide, ou de l'éther pyruvique, sans l'emploi d'aucun condensant, comme l'acide diuréthanepyruvique, et se comportent comme lui vis-à-vis de l'eau, tandis que l'éther diuréthanepyruvique, qui nécessite un agent de condensation, se comporte vis-à-vis de l'eau comme l'éther diuréthaneglyoxylique qui est dans le même cas.

Données numériques.

I. 0,3214 ont donné par combustion 0,5784 de CO^2 et 0,1948 de H^2O.

II. 0,3112 ont donné par combustion 0,5541 de CO^2 et 0,1974 de H^2O.

III. 0,2446 de substance distillée ont donné par combustion 0,4295 CO^2 et 0,168 H^2O.

IV. 0,4899 ont donné par combustion 42,65 de N, $t = 13,5$, $p = 743$.

V. 0,5658 abaissent de 0°,175 le point de congélation de 48g,17 de $C^2H^4O^2$.

VI. 1,597 abaissent de 0°,48 le point de congélation de 48g,17 de $C^2H^4O^2$.

([1]) L.-J. Simon et G. Chavanne, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 151.

	Calculé pour $C^{11}H^{20}N^2O^6$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C.....	47,82	49,08	48,56	47,89	»	»	»
H.....	7,24	6,73	7,00	7,65	»	»	»
N.....	10,14	»	»	»	10,14	»	»
M.....	276	»	»	»	»	262	269

L'éther diuréthanepyruvique ne donne pas, même après ébullition avec l'eau, de coloration bleue avec le nitroprussiate de sodium et l'ammoniaque; mais, si on le fait bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se dissout, et la liqueur renferme l'acide pyruvique, comme il est facile de le prouver.

L'acide chlorhydrique produit donc la saponification de l'éther, et simultanément la scission en acide et uréthane, deux réactions qui ne se produiraient pas sans son intervention, pas plus que les deux réactions inverses. *L'acide chlorhydrique en solution aqueuse régénère donc le mélange des trois substances : acide pyruvique, alcool et uréthane qui ne s'étaient associées que grâce à l'intervention de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.*

La saponification acide de l'éther est donc impossible à réaliser; la stabilité du sel de potassium, sur laquelle je me suis longuement étendu, permet de prévoir l'efficacité de la saponification alcaline.

Dans une solution alcaline (1^g à 2^g de potasse dans 50^{cm^3} d'eau), on dissout l'éther (4^g) en chauffant; après refroidissement, on ajoute un petit excès d'acide dilué et froid. Par agitation réitérée, il se fait un précipité d'acide diuréthanepyruvique qu'on filtre, qu'on lave et qu'on sèche sur plaque poreuse. On a ainsi recueilli $1^g,375$ d'acide qu'on a caractérisé en le titrant alcalimétriquement (M calculé 248, observé 247) et en le précipitant à nouveau de

sa solution alcaline neutre par l'acide sulfurique en agitant. Le poids attendu étant de $3^{g},60$, le rendement est donc de 38 pour 100 du rendement théorique; la perte s'explique par la dilution du sel de potassium et par la présence de la petite quantité d'alcool résultant de l'éthérification.

LE CHAMP ACOUSTIQUE;

PAR M. LE COMMANDANT P.-CH. CHARBONNIER.

AVANT-PROPOS.

1. Il ne semble pas que les physiciens se soient spécialement occupés de l'état variable que fait naître, en un point fixe quelconque de l'atmosphère, le mouvement continu d'un corps solide placé dans le milieu.

Cette question a, par contre, vivement préoccupé les artilleurs qui ont rencontré, dans leurs expériences de tir, des phénomènes sonores d'un caractère très net, d'une observation facile et d'une simplicité remarquable. Aussi, est-ce dans les revues et publications spéciales d'artillerie qu'il faut chercher la plupart des renseignements expérimentaux sur ce sujet.

On y trouvera aussi divers essais d'explication théorique que plusieurs ont tentés, ainsi que l'exposé des applications ingénieuses qui ont été faites de ces phénomènes à la Balistique expérimentale.

L'étude de ce chapitre spécial de l'Acoustique paraît présenter, d'autre part, un intérêt qui sort des limites des polygones d'artillerie. Nous avons cherché, dans ce Mé-

moire (¹), à donner des phénomènes expérimentaux un exposé théorique aussi simple et aussi rigoureux que possible : nous nous sommes appuyé sur cette circonstance heureuse qu'on peut éliminer à peu près complètement tout le côté mécanique et aérodynamique du problème et qu'il est possible de le réduire ainsi, pour la partie qui a eu jusqu'ici des applications intéressantes, à n'être qu'une sorte d'Acoustique géométrique.

CHAPITRE I.

Théorie géométrique du champ acoustique.

I. — Définitions et hypothèses.

2. *Définition du champ acoustique.* — Considérons, dans l'air primitivement au repos, un corps solide S qui se meut d'un mouvement continu, avec une vitesse V dont la grandeur et la direction sont variables et supposées d'ailleurs quelconques.

Dans le voisinage immédiat du solide S se passent des phénomènes aérodynamiques en général très complexes et il se crée un état du milieu où les vitesses absolues et les dilatations des molécules d'air sont réglées par des lois jusqu'à présent inconnues, mais dont nous n'aurons pas à nous occuper ici. L'ébranlement du milieu, qui prend naissance au contact du solide S et qui est entretenu d'une façon permanente par le mouvement continu du solide, se propage dans l'atmosphère indéfinie.

Comme la vitesse de propagation dans l'air de ces ébranlements est finie, la région de l'espace qu'ils inté-

(¹) Nous avons fait paraître sous le même titre dans la *Revue d'Artillerie* (décembre 1903, janvier 1904) un travail qui, outre la partie géométrique, renferme une partie mécanique dont les résultats, par suite d'une hypothèse dans les conditions aux limites, non réalisable en général, doivent être tenus pour inexacts.

ressent au temps t est finie; la portion de l'espace comprise entre le solide S, source continue des ébranlements, et *l'onde de front* qui forme la limite entre la région non encore atteinte de l'atmosphère et la région actuellement ébranlée, constitue ce que nous désignons sous le nom de *champ acoustique*.

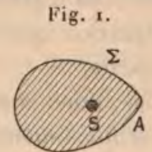
3. *Les deux régions du champ acoustique.* — Il est tout d'abord possible de distinguer, dans ce champ acoustique continu, deux régions ayant des caractères physiques nettement différents.

Par le fait même de la propagation du mouvement dans le fluide, sur des surfaces dont les dimensions croissent comme les carrés des distances, les *vitesses absolues* des molécules d'air, qui se communiquent de proche en proche à un nombre très rapidement croissant de molécules, diminuent dans une même proportion.

Il arrivera donc un moment où, pour un éloignement assez faible, en général, du corps S, ces *vitesses absolues* se réduiront à une très petite valeur; alors la *vitesse de propagation* des ébranlements communiqués au milieu restera dans la suite constamment égale à la *vitesse du son* dans l'air.

Soit (*fig.* 1), au temps t, Σ l'*onde de front* de forme

Fig. 1.



quelconque, émanée du corps S et se propageant dans le milieu; soit A le point de cette onde où la vitesse absolue des molécules est maximum. Nous définissons la surface Σ et le temps t par la condition que la *vitesse absolue* en A soit telle que la vitesse *de propagation de l'onde de front* en A soit devenue strictement égale à la vitesse du

son. Il en sera, *a fortiori,* de même pour tous les autres points de la surface Σ.

Par définition, la surface Σ sépare les deux régions du champ acoustique.

En *amont de* Σ (temps et espaces antérieurs) on ne sait rien de l'état sonore du milieu (état sonore = vitesse et dilatation des molécules d'air); on ignore la forme de la surface Σ et la position que le point S occupe à son intérieur.

En *aval de* Σ (temps et espaces postérieurs) on sait que l'état sonore du milieu est réglé par les équations des petits mouvements et qu'en particulier la vitesse de propagation des ondes est constante et égale à la vitesse *a* du son dans l'air. On sait de plus que sur l'onde de front Σ les vitesses absolues des molécules sont normales à la surface Σ.

4. *Réduction du problème à la géométrie.* — Supposons maintenant que le point P où l'on se place pour observer l'*état sonore* du champ acoustique en ce point soit assez éloigné de la source S pour que les dimensions du corps S et même celles de l'*onde de front* Σ puissent être, *relativement à la distance* PS, considérées comme celles d'un point géométrique. La distance minimum à laquelle on devra se placer pour que cette hypothèse soit acceptable ne peut avoir rien d'absolu et elle dépend en particulier de l'approximation que l'on cherche dans la connaissance du phénomène.

Cette condition admise, nous sommes en droit de dire que, lorsque l'onde de front, émanée de la *source ponctuelle* Σ ou S, arrivera à l'observateur P, elle différera extrêmement peu d'une surface sphérique de centre Σ ou S. La propagation de cette onde de S à l'observateur se sera faite par ondes presque rigoureusement concentriques dont la vitesse radiale de propagation aura été, très approximativement, celle du son dans l'air.

Telles sont les hypothèses qui permettent de ramener

à un problème aisément abordable et parfaitement défini, même dans le cas d'une *vitesse* V *du mobile très grande*, la théorie élémentaire du champ acoustique et de le réduire ainsi, par des considérations géométriques, à un problème de pure géométrie.

5. *L'onde élémentaire.* — Supposons que le corps S, immobile au temps zéro, se meuve pendant le temps dt avec la vitesse V et revienne ensuite au repos. Une *onde élémentaire* prendra naissance et, d'après ce qui a été dit précédemment, elle se propagera dans le milieu de telle manière que, si le temps T après lequel on la considère est suffisamment grand, elle se trouvera transportée entièrement dans le voisinage d'une surface sphérique de rayon aT.

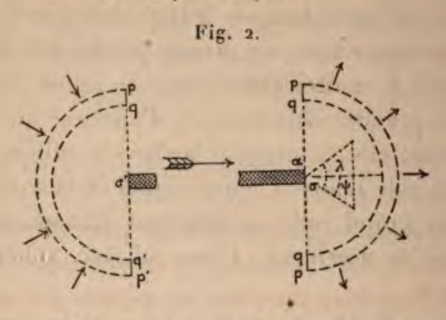
On ignore d'ailleurs absolument quelle est, sur la sphère aT, la répartition des vitesses et des dilatations, car celles-ci dépendent de l'état sonore sur la surface Σ dont nous avons éliminé la considération. On pourrait dire seulement que l'énergie totale répartie sur cette sphère (énergie cinétique + énergie potentielle), sur une épaisseur adt, est égale au travail qu'a fourni le mobile S pour produire l'ébranlement que cette sphère a emporté en totalité. Ce travail est RVdt, R étant la résistance de l'air, dont on peut supposer qu'on ait, pour la vitesse V, une mesure expérimentale.

Prenons comme corps mobile une très longue tige de diamètre extrêmement faible et considérons spécialement ce qui va se passer à son extrémité $\mathcal{N}$. Il résulte de la définition même des fluides de n'opposer aucune résistance au mouvement d'un corps solide quand ce mouvement ne tend pas à modifier la densité du milieu, que, sur la surface latérale de la tige, aucun ébranlement ne peut prendre naissance (*fig.* 2).

L'onde élémentaire créée par le déplacement de la tête σ de la tige n'intéressera donc pas la molécule d'air α

située sur le pourtour de la surface σ. Il en résulte que l'onde élémentaire Ꜹ d'une tige indéfinie ne pénétrera jamais à l'arrière d'un plan normal à la direction du mouvement. Cette onde sera ainsi une demi-sphère de rayon aT limitée à l'Æ par ce plan.

Fig. 2.



Sur ce plan, le long du grand cercle pq, les vitesses et les dilatations des molécules d'air sont *nulles*. En un autre point défini par les coordonnées ψ et λ, elles sont de la forme $A\varphi(\psi, \lambda)$, A étant une constante; la fonction φ est assujettie à s'annuler pour $\lambda = \psi = \frac{\pi}{2}$.

Pour une tige de révolution dont σ est la section, la fonction φ ne contient pas ψ; on a de plus $\varphi(\lambda)$ maximum pour $\lambda = 0$ et $\varphi(-\lambda) = \varphi(\lambda)$.

Selon la forme de la pointe de la tige, la variation des vitesses et dilatations, pour arriver sur la section pq, sera plus ou moins brusque.

A l'arrière de la tige, en σ', les mêmes propriétés de l'onde élémentaire existent; le grand cercle $p'q'$ jouira seul de la propriété d'avoir des vitesses et des dilatations nulles. Tandis que sur l'onde Ꜹ les vitesses sont dirigées centrifugement, elles sont centripètes dans le cas de l'onde élémentaire Æ.

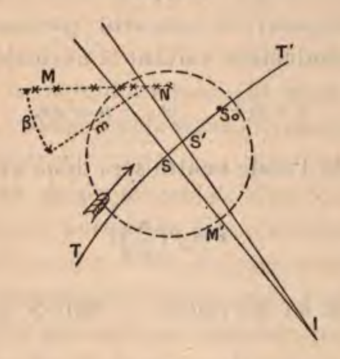
Si la tige se réduit à un point, les deux grands cercles pq et $p'q'$ coïncident et l'on peut énoncer le théorème suivant qui résume les propriétés précédentes :

Quand un point solide se meut dans un fluide, tout déplacement élémentaire de ce point crée une onde sphérique élémentaire qui se déplace dans le milieu avec la vitesse du son. Il existe sur cette sphère un grand cercle, normal au déplacement élémentaire du point et sur lequel l'état du milieu n'est pas modifié. Ce grand cercle sépare la demi-sphère N comprimée de la demi-sphère Ꝛ dilatée.

II. — Onde neutre.

6. *Définitions.* — Soit S une des positions du mobile sur la trajectoire TT′; V est la vitesse qu'il possède en ce point. L'*onde élémentaire* qui a emporté dans le milieu l'ébranlement issu du point S sera, un temps t après son origine, sur la sphère de rayon at.

Fig. 3.



D'après ce qui a été dit précédemment aucun ébranlement ne se fera sentir sur le grand cercle MM′ normal à la trajectoire en S.

Lorsque le point S se déplacera sur sa trajectoire, l'ensemble des grands cercles tels que M M′, correspondant aux différentes positions de S, formera au temps t une

certaine surface, sur laquelle il n'y aura aucun ébranlement du milieu.

Cette surface, lieu des points de l'espace, qui, au temps t, sont dans leur état naturel, sera désignée sous le nom d'*onde neutre*. Elle limite à l'arrière le champ acoustique $\mathcal{N}$; elle limite, au contraire, à l'avant le champ acoustique $\mathcal{R}$.

7. *Équation de l'onde neutre.* — Nous supposons pour simplifier les équations que la trajectoire TT′ est plane; l'onde neutre aura donc pour trace sur le plan de la trajectoire le lieu des points M et M′.

Soit S_0 la position actuelle du mobile que nous prendrons pour origine des arcs s et des temps t. L'équation du mouvement sur la trajectoire sera $s = f(t)$ en donnant à s et à t des valeurs négatives.

Prenons comme système de coordonnées la trajectoire TT′ elle-même et les normales successives à cette trajectoire; s désignant l'arc parcouru au temps t par le mobile, n désignant la longueur parcourue au même temps par l'ébranlement suivant la normale, on aura

$$s = f(t) \qquad \text{et} \qquad n = at.$$

L'équation de l'onde neutre sera donc avec ces axes

$$s = f\left(\frac{n}{a}\right).$$

8. *Tangente en un point.* — Soit S′ un point voisin de S. On a

$$SS' = V\,dt.$$

En prenant $S'N = a(t - dt)$, le point N situé sur la normale en S′ sera un point de l'onde neutre. Les deux normales MS et NS′ se coupent en I, centre de la courbure de la trajectoire en S; le rayon de courbure IS est désigné par ρ.

Abaissons Nm perpendiculaire sur MS; l'angle $\beta = \widehat{MNm}$ sera l'angle de la tangente MN à l'onde neutre avec l'élément SS′ de trajectoire.

On a

$$Mm = mN \operatorname{tang} \beta.$$

Or Mm, différence des longueurs MS et NS′, est égal à adt.

D'autre part, on peut écrire

$$\frac{Nm}{SS'} = \frac{IS + Sm}{IS} = \frac{\rho + at}{\rho},$$

d'où

$$Nm = V\left(1 + \frac{at}{\rho}\right) dt.$$

On en déduit pour l'angle β la formule

$$\operatorname{tang} \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 \pm \frac{at}{\rho}}.$$

Le signe + convient au point M situé du côté de la convexité de la trajectoire; le signe — convient au point M′ situé du côté de la concavité.

9. *Discussion de la forme de l'onde neutre.* — La formule précédente permet de discuter facilement les propriétés de l'onde neutre d'une trajectoire déterminée.

Cette onde est toujours réelle, car $\operatorname{tang}\beta$ peut prendre toutes les valeurs positives et négatives que lui impose le choix arbitraire de V et de ρ. L'onde neutre part du point S_0 de la trajectoire, position actuelle du mobile; t étant égal à zéro, elle fait avec la trajectoire un angle β tel que $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}$, aussi bien pour la concavité que pour la convexité de la trajectoire.

Pour la trajectoire dans l'espace, c'est donc un cône

circulaire droit de demi-angle au sommet tel que $\tang \beta = \frac{a}{V}$ qui constitue l'onde neutre à son point de départ.

L'onde neutre se propage suivant les normales de la trajectoire avec la vitesse du son. Si l'on considère la portion de l'onde neutre qui se déplace du côté de la *convexité* de la trajectoire, la tangente fait un angle β donné par la formule

$$\operatorname{tang} \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 + \frac{at}{\rho}}.$$

β décroît donc constamment et s'annule pour $t = \infty$: l'onde neutre est devenue parallèle à la trajectoire.

Si l'on considère au contraire le déplacement de l'onde neutre du côté de la *concavité* de la trajectoire, il faut employer la formule

$$\operatorname{tang} \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 - \frac{at}{\rho}}.$$

L'angle β qui part de la même valeur en S_0,

$$\beta = \operatorname{arc\,tang} \frac{a}{V}$$

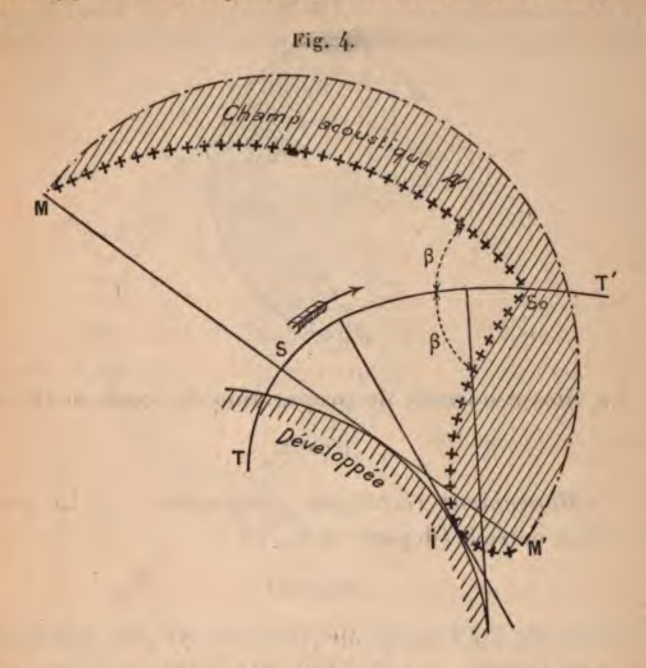
pour $t = 0$, augmente jusqu'à la valeur $\beta = \frac{\pi}{2}$ qui a lieu au temps $t = \frac{\rho}{a}$.

A cet instant, l'onde neutre est venue rencontrer la *développée* de la trajectoire et, puisque $\beta = \frac{\pi}{2}$, ces deux courbes sont tangentes entre elles.

Il suit de là qu'aucune portion du champ acoustique N, que l'onde neutre limite à l'arrière, ne peut pénétrer dans l'intérieur de la développée de la trajectoire. La figure 4, où l'onde neutre est représentée (comme elle le sera toujours dans les figures ultérieures) par une courbe

en traits ++++++, montre cette sorte de réflexion de l'onde neutre sur la développée en I. *Le point* I *parcourt la développée de la trajectoire avec la vitesse du son.*

Fig. 4.



Pour les valeurs de $t > \frac{\rho}{a}$, $\tan\beta$ est négatif (tangente en M') et β tend vers zéro pour $t = \infty$.

Entre β_1 (tangente en M) et β_2 (tangente en M') on a constamment la relation

$$\cot\beta_1 + \cot\beta_2 = \frac{2V}{a}.$$

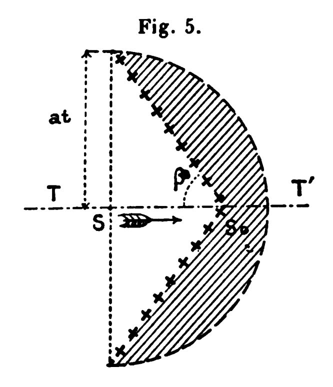
10. *Exemples.* — On peut rechercher la forme de l'onde neutre dans quelques cas particulièrement simples.

1° *Mouvement rectiligne uniforme.* — Dans ce cas ρ est infini; on a donc

$$\tan\beta = \frac{a}{V}.$$

L'onde neutre est un cône circulaire droit dont le demi-angle au sommet est égal à β.

Fig. 5.



La vitesse normale de propagation de l'onde neutre est

$$a \cos \beta.$$

2° *Mouvement rectiligne pendulaire.* — Le point oscillant entre S (départ) et S_0, on a

$$SS_0 = 2l$$

et $2l$ représente l'amplitude vibratoire. Si x est la distance du point mobile au milieu O de SS_0, l'équation du mouvement pendulaire sera

$$x = l \cos \frac{\pi t}{T}.$$

Pour $t = 0$,	on a	$x = l$ (point S),
» $t = \frac{T}{2}$,	»	$x = 0$ (point o),
» $t = T$,	»	$x = -l$ (point S_0),

T est ainsi la durée d'une oscillation simple.

Les équations de l'onde neutre seront donc

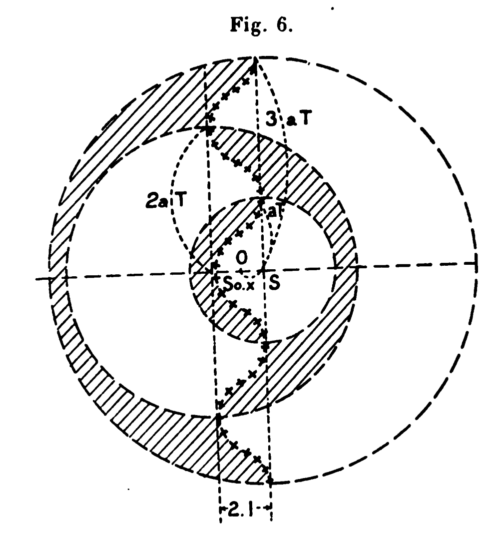
$$x = l \cos \frac{\pi t}{T}, \qquad y = at,$$

ou

$$x = l \cos \frac{\pi}{T} \frac{y}{a}.$$

C'est une sinusoïde située entre $x = l$ et $x = -l$. Elle

Fig. 6.



est représentée sur la figure 6 après trois oscillations simples, elle touche les droites l et $-l$, alternativement aux points aT, $2aT$, $3aT$.

La tangente en un point est donnée par la formule $\operatorname{tang} \beta = \frac{a}{V}$ (mouvement rectiligne).

Ici

$$V = \frac{dx}{dt} = -\frac{l\pi}{T} \sin \frac{\pi t}{T},$$

d'où

$$\operatorname{tang} \beta = -\frac{aT}{l\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{l^2}}}.$$

On a $\operatorname{tang} \beta = \infty$, pour $x = \pm l$.

Pour $x = 0$, $\operatorname{tang} \beta = \frac{aT}{l\pi}$.

3° *Mouvement circulaire uniforme.* — Soit S_0 la position actuelle du mobile sur la circonférence de centre C qu'il parcourt dans le sens de la flèche avec une vitesse uniforme V.

S étant une position antérieure du mobile, M et M' seront les deux points de l'onde neutre dont l'équation sera

$$\left.\begin{matrix} s = Vt \\ SM = at \end{matrix}\right\} \text{pour l'onde de convexité,}$$

$$\left.\begin{matrix} s = Vt \\ SM' = -at \end{matrix}\right\} \text{pour l'onde de concavité.}$$

Prenons en coordonnées polaires C pour pôle, CM ou CM', pour rayon vecteur r.

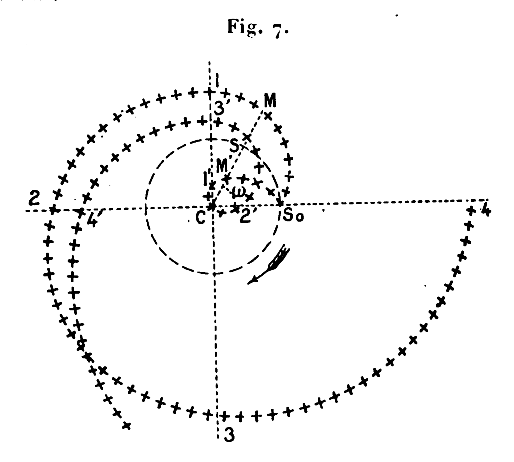
On a

$$s = R\omega,$$

R étant le rayon de la circonférence C et ω l'angle polaire.

On aura :

Fig. 7.



Onde de convexité......... $r = R + a\dfrac{R\omega}{V}$

Onde de concavité......... $r = R - a\dfrac{R\omega}{V}$

L'*onde de convexité*, pour différentes valeurs de ω, donne les rayons vecteurs suivants, en introduisant la durée $T = \frac{2\pi R}{V}$ d'un tour complet :

$$\omega = 0, \qquad r = R, \qquad \text{point } S_0,$$
$$\omega = \frac{\pi}{2}, \qquad r = R + \frac{aT}{4}, \qquad \text{»} \quad 1,$$
$$\omega = \pi, \qquad r = R + \frac{aT}{2}, \qquad \text{»} \quad 2,$$
$$\omega = \frac{3\pi}{4}, \qquad r = R + \frac{3aT}{4}, \qquad \text{»} \quad 3,$$
$$\omega = 2\pi, \qquad r = R + aT \qquad \text{»} \quad 4.$$

D'après la formule $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}\frac{1}{1+\frac{at}{\rho}}$, comme on a ici $\rho = R$ et $r = R + at$, on aura $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}\frac{R}{r}$; à l'origine on a $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}$.

Quand r grandit $\operatorname{tang}\beta$ diminue jusqu'à la valeur zéro.

L'*onde de concavité* dont l'équation peut s'écrire

$$r = R - \frac{aT}{2\pi}\omega$$

a pour tangente $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}\frac{1}{1-\frac{at}{\rho}}$ et, comme $\rho = R$ et $r = R - at$, il viendra encore : $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}\frac{R}{r}$.

Elle part de S_0 avec une tangente telle que $\operatorname{tang}\beta = \frac{a}{V}$.

Elle passe par l'origine C pour une valeur telle que

$$\omega = \frac{2\pi R}{aT} \qquad \text{ou} \qquad \omega = \frac{V}{a}$$

et en ce point la tangente est perpendicu[illegible]re sur le rayon vecteur. Cette propriété correspond da[illegible]a théorie géné-

rale au théorème sur la développée qui, ici, se réduit à un point.

Après le passage par C, le rayon vecteur r prend des valeurs négatives.

L'onde coupe la circonférence pour un angle

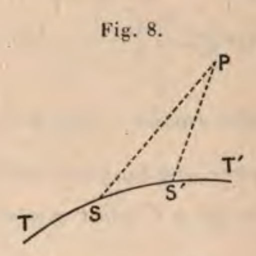
$$\omega = \frac{4\pi R}{aT} = \frac{2V}{a}.$$

La figure 7 montre la forme de l'onde neutre du mouvement circulaire uniforme après une révolution complète. Le point $4'$ est en deçà ou au delà de 2 suivant que $V > \frac{\pi a}{2}$ ou $V < \frac{\pi a}{2}$.

III. — Champ acoustique sphérique.

11. *Définition.* — Lorsque, le mobile décrivant une trajectoire quelconque, la vitesse V qu'il possède ne dépasse jamais la vitesse du son a, tous les ébranlements qui, successivement, viennent frapper un certain point P de l'espace se succèdent en ce point dans l'ordre même où ils ont pris naissance sur la trajectoire.

Fig. 8.



En effet, pour que l'ébranlement émis en S′ arrivât en P en même temps que l'ébranlement émis en S, position antérieure du mobile, il faudrait que le temps $\frac{PS}{a}$ fût

égal à la somme des temps $\frac{\text{arc}\,SS'}{V} + \frac{PS'}{a}$, c'est-à-dire que $\frac{PS - PS'}{a} = \frac{SS'}{V}$.

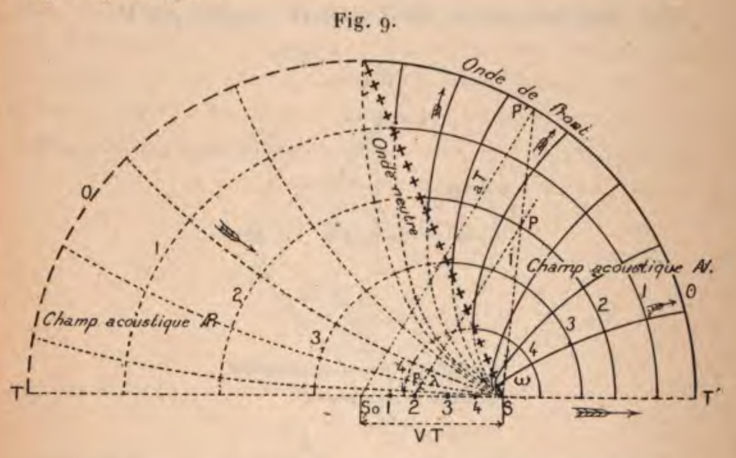
Mais, comme on a toujours $SS' > PS - PS'$, l'égalité ci-dessus ne pourra être vérifiée que si $V > a$.

Il résulte, en particulier, de cette propriété que, si S_0 est la position initiale du mobile sur la trajectoire, l'onde sphérique ayant pour centre S_0 et un rayon actuel at précédera constamment toutes les autres ondes émanées des points successifs de la trajectoire. Cette onde limitera ainsi, à l'avant, le *champ acoustique* $\mathcal{A}$ que limite à l'arrière l'onde neutre.

De même, elle limitera à l'arrière le *champ acoustique* Æ qui, à l'avant, est limité par l'onde neutre.

C'est cette forme du champ acoustique, corrélative de l'hypothèse $V < a$, que nous dénommons *champ acoustique sphérique*.

Fig. 9.



12. *Représentation du champ acoustique sphérique*. — On peut, dans le mouvement continu du mobile sur sa trajectoire, considérer spécialement les sphères, lieux des ébranlements émis en des temps également

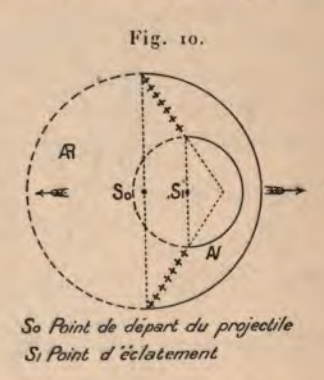
espacés. Toutes ces sphères s'emboîtent les unes dans les autres avec des diamètres décroissants et donnent ainsi une figuration du champ acoustique.

La figure 9 représente l'ensemble des deux champs acoustiques que produit le mouvement rectiligne et uniforme du point S.

Le point S_0 est la position à l'origine du mobile qui est actuellement (après un temps T) venu en S; S_0, 1, 2, 3, 4 sont les centres respectifs des sphères successives 0, 1, 2, 3, 4; OS_0 est la sphère *onde de front* du champ acoustique sphérique.

Toutes les sphères sont homothétiques par rapport à la position S actuelle du mobile. Pour savoir de quel point de la trajectoire TT′ émane l'ébranlement parvenu en P, il suffira de joindre SP et de prolonger cette droite en P′, intersection avec la sphère de centre S_0, de mener le rayon S_0P' et de tracer Pp parallèlement à S_0P'; p est le point cherché, centre de la sphère passant par P.

Fig. 10.



S_0 *Point de départ du projectile*
S_1 *Point d'éclatement*

On peut imaginer que, tout d'un coup, la source sonore soit supprimée, comme il arriverait, par exemple, dans le cas de l'explosion d'un projectile dans l'air. Le champ acoustique se déplacera alors isolément dans l'espace, avec une *onde de front* et une *onde de queue* sphériques.

13. *Filets fluides.* — Les vitesses propres des molécules d'air étant dirigées normalement aux ondes élémentaires, les filets fluides, à l'instant t, dans le champ acoustique, seront les trajectoires orthogonales des sphères élémentaires.

On peut aisément trouver l'équation différentielle de ces filets fluides dans le cas du mouvement rectiligne uniforme tout au moins (*fig.* 9).

Soit P un point de la sphère de centre p et de rayon at.

On a en outre $pS = Vt$.

Prenons $SP = \rho$ comme rayon vecteur; $\widehat{PST'} = \omega$ comme angle polaire.

L'angle I en P est l'angle que fait avec le rayon vecteur la tangente Pp à la courbe cherchée, puisque, par définition de la trajectoire orthogonale, la tangente doit être la normale de la sphère élémentaire passant en P.

Or, on a dans toute courbe en coordonnées polaires

$$\operatorname{tang} I = \frac{\rho}{\left(\frac{d\rho}{d\omega}\right)}.$$

Dans le triangle SPp, on a

$$\frac{\rho}{\sin\lambda} = \frac{at}{\sin\omega} = \frac{Vt}{\sin I};$$

donc

$$\sin I = \frac{V}{a}\sin\omega,$$

et, par suite,

$$\cos I = \sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2}\sin^2\omega};$$

on obtient ainsi l'équation différentielle

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{a}{V}\frac{d\omega}{\sin\omega}\sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2}\sin\omega}.$$

Si $V < a$ le radical est toujours réel.

Comme on a

$$\tang I = \frac{V}{a} \frac{\sin \omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2} \sin^2 \omega}},$$

on voit que $\tang I = 0$, soit pour $\omega = 0$, soit pour $\omega = \pi$.

De plus, pour $\tang \omega = \frac{a}{V}$, on trouve $\tang I = \cot \omega$.

Donc les filets fluides partent de S, pour $\omega = \pi$, tangentiellement à la trajectoire TT′, et dans le champ acoustique Æ; ils se recourbent, la concavité vers l'avant, traversent l'onde neutre pour une valeur

$$\tang \omega = \frac{a}{V}.$$

et en ce point leur tangente est perpendiculaire sur la trajectoire; ils entrent dans le champ acoustique A′, et tendent pour $\omega = 0$ à devenir parallèles à la trajectoire TT′.

Ces filets fluides pourraient être dits *instantanés*, si l'on considère le milieu où se propage le champ acoustique et où ils changent constamment de direction en un point déterminé. Mais ils représentent le régime permanent qui subsisterait autour d'un observateur entraîné avec le projectile.

Cas de $V = a$. — Toutes les sphères sont tangentes entre elles à la position actuelle S du mobile. On a pour l'équation différentielle des filets fluides

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\omega \cos \omega}{\sin \omega};$$

d'où

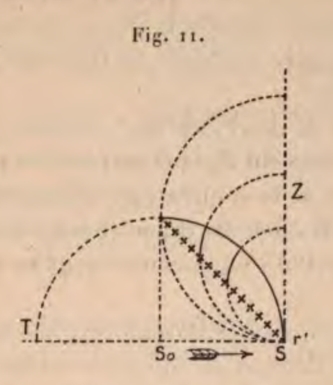
$$\operatorname{Log} \rho = \operatorname{Log} \frac{\sin \omega}{\sin \alpha};$$

d'où enfin

$$\rho = K \sin \omega.$$

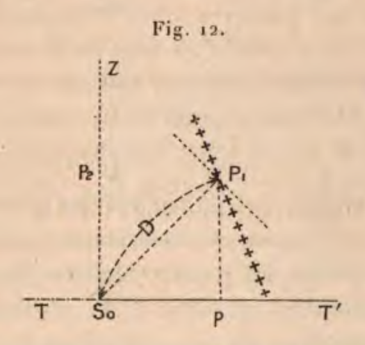
Ce sont des circonférences d'équation $x^2 + y^2 = Ky$. Elles viennent finir normalement à la verticale SZ de S; cette verticale représente la position limite de l'onde de front S_0, au bout d'un temps infini.

Fig. 11.



14. *Impressions d'un observateur dans le champ acoustique sphérique.* — Proposons-nous de rechercher de quelle manière pourra être affecté un observateur placé en un point *fixe* de l'espace que sillonne un mobile animé d'une vitesse V rectiligne et uniforme.

Fig. 12.



Soient S_0 le point de départ du mobile, TT' la trajectoire, S_0Z un plan normal à TT' mené en S_0. L'observateur peut être en avant ou en arrière du plan S_0Z.

Premier cas : L'observateur est en P_1. — Si D est la distance du point P_1 à l'origine S_0, le point P_1 entrera dans le champ acoustique un temps $\theta = \frac{D}{a}$ après le départ du mobile en S_0. A ce moment, une impression sonore, due à la *brusque* variation de la vitesse des molécules d'air à la rencontre de l'onde de front, de rayon D, affectera son oreille.

L'existence de deux oreilles, affectées par l'onde avec un retard qui dépend de leur orientation relativement à la normale à cette onde et qui est physiologiquement estimée, permet à l'observateur de juger de la direction d'où émane le bruit perçu. Il en rapportera l'origine à un point de la droite $P_1 S_0$.

Si le mobile est lancé du point S_0 par une arme à feu, le bruit de la détonation qui se transmet dans l'air avec une vitesse qui devient très rapidement égale à celle du son, arrivera en P_1 en même temps que l'onde de front du champ acoustique et masquera le bruit propre de ce dernier.

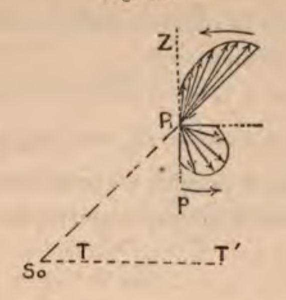
Une fois entré dans le champ acoustique $\mathcal{N}$, comme les vitesses des molécules d'air varient progressivement, l'observateur ne percevra plus d'impression sonore et l'effet produit sera celui d'un vent de direction et d'intensité variant d'ailleurs à chaque instant.

L'onde neutre rencontrera l'observateur P_1 après un temps $\frac{S_0 p}{V} + \frac{P_1 p}{a}$. S'il se trouve que sur cette onde neutre les vitesses propres des molécules qui passent de + à — varient très rapidement, l'observateur pourra encore percevoir un bruit qui lui paraîtra émaner du point p, pied de la perpendiculaire abaissée de P_1 sur la trajectoire.

Pendant le séjour du point P_1 dans le champ acoustique $\mathcal{N}$, la direction des vitesses propres des molécules d'air (qu'indiquerait un petit drapeau placé en P_1) a varié depuis $S_0 P_1$ jusqu'à $P_1 p$ et sa grandeur a pris des valeurs

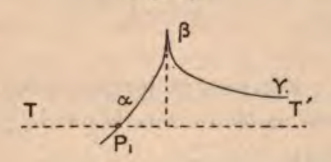
qui dépendent de la loi de répartition des vitesses sur l'onde élémentaire : en tout cas, la vitesse s'annule pour la direction $P_1 p$.

Fig. 13.



Animée de ces vitesses successives, la molécule d'air en P a décrit une petite trajectoire $\alpha\beta$, l'entraînant dans le sens du mouvement, mais l'écartant de sa direction.

Fig. 14.



Après le passage de l'onde neutre, l'observateur P_1 va entrer dans le champ acoustique Æ dont il ne sortira plus jusqu'à l'infini. Les vitesses propres des molécules, dirigées vers le mobile, varient de o à o et leur direction de $\frac{\pi}{2}$ à o. Ces vitesses présentent un maximum.

La molécule placée en P_1, après son élongation $\alpha\beta$ due au champ acoustique N, va être rappelée vers l'axe du mouvement et attirée dans le sens de mouvement (trajectoire $\beta\gamma$). Cet appel aura lieu pendant un temps infini.

A ce moment, l'atmosphère tout entière, qu'englobe complètement le champ acoustique, sera donc entraînée

d'un mouvement continu dans la direction où marche le mobile. Les lois de ce mouvement varieront en chaque point de l'espace suivant sa position initiale relativement à la trajectoire du mobile; elles dépendent aussi des lois qu'on admet pour la répartition des vitesses des molécules sur les sphères élémentaires.

Deuxième cas : L'observateur est en P_2. — Il entre dans le champ acoustique Æ, un temps $\frac{D}{a}$ après le départ du mobile en S_0; il perçoit un bruit à ce moment. Il reste indéfiniment dans le champ acoustique Æ, et les vitesses

Fig. 15.

des molécules y décroissent jusqu'à zero pour $t = \infty$. La trajectoire d'une molécule sera la partie γ de la courbe $\beta\gamma$ du cas précédent.

IV. — Champ acoustique conique.

15. *Cône sonore.* — Nous allons examiner maintenant l'hypothèse $V > a$.

Le mobile se trouvera alors constamment en dehors de la sphère de rayon at sur laquelle, au temps t, est parvenu le premier ébranlement.

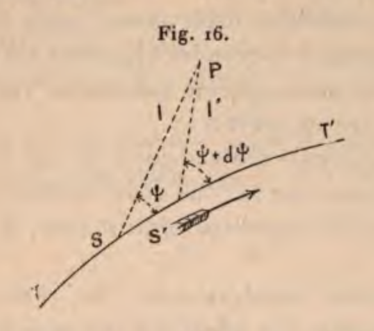
Sur la trajectoire TT', on pourra alors trouver deux points S et S', d'où émanent les effets perçus simultanément en un point P de l'espace. Il suffira, pour cela, étant donnés S et P, de choisir sur la trajectoire le

point S′ tel que

$$\frac{PS}{a} = \frac{SS'}{V} + \frac{PS'}{a} \quad \text{ou bien} \quad \frac{l - l'}{a} = \frac{SS'}{V},$$

ce qui est toujours possible quand on a $V > a$.

Fig. 16.



A chaque point tel que P de la sphère élémentaire issue de S se trouve ainsi associé un second point S′ de la trajectoire, situé tantôt en avant de S, tantôt en arrière. Il existera donc un point P_1 sur cette sphère de rayon r et de centre S, qui sera tel que les deux ébranlements qui y parviennent simultanément émanent de deux points infiniment voisins.

La position du point P_1 est facile à déterminer :

Posons

$$l' = l - dl.$$

La condition de simultanéité des ébranlements donne

$$\frac{dl}{a} = \frac{SS'}{V}.$$

Or, dans le triangle PSS′, on a

$$\frac{SS'}{d\psi} = \frac{l - dl}{\sin\psi} = \frac{l}{\sin(\psi + d\psi)},$$

d'où

$$SS' = \frac{l\,d\psi}{\sin\psi} \quad \text{et} \quad dl \sin\psi = l \cos\psi\, d\psi.$$

En portant ces valeurs dans la relation $\frac{dl}{a} = \frac{SS'}{V}$, il vient

$$\cos\psi = \frac{a}{V}.$$

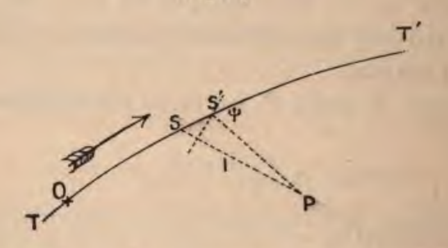
Si donc, en chaque point S de la trajectoire, on imagine un cône circulaire droit ayant l'angle ψ pour demi-angle au sommet, il contiendra à l'instant t le petit cercle, intersection de deux sphères infiniment voisines émises sur la trajectoire au point S.

En se propageant, l'intersection de ces deux sphères reste constamment sur le cône défini ci-dessus.

Ce cône, qu'on appellera *cône sonore,* n'est réel que si $V > a$.

16. *Propriété fondamentale du cône sonore. — Pour un observateur placé en un point quelconque de l'espace, le premier bruit qu'il entend vient du sommet du cône sonore qui passe par ce point.* — Sachant que le bruit entendu par l'observateur P :

Fig. 17.



1° est produit par le projectile qui parcourt la trajectoire TT'; 2° chemine du projectile à l'observateur avec la vitesse a du son :

Proposons-nous de rechercher d'où proviendra le premier bruit qui arrivera en P.

Soient O un point quelconque de la trajectoire en amont de S, t le temps mis par le projectile pour aller de O à S;

Soit l la distance SP qui est parcourue avec la vitesse a du son.

La somme

$$\theta = t + \frac{l}{a}$$

doit être un minimum.

Pour cela, il faut :

1° Que la dérivée $\frac{d\theta}{dt}$ soit nulle ;

2° Que la dérivée seconde $\frac{d^2\theta}{dt^2}$ soit positive.

La première condition donne

$$\frac{dl}{dt} = -a;$$

comme dans le triangle SPS′ on a

$$dl = -\text{SS}' \cos\psi = -\text{V}\,dt\cos\psi,$$

il vient

$$\cos\psi = \frac{a}{\text{V}}.$$

C'est la définition du cône sonore en S telle qu'elle résulte du numéro précédent. C. Q. F. D.

La condition $\frac{d^2\theta}{dt^2}$ sera discutée au prochain paragraphe.

17. *Onde sonore.* — L'intersection de deux sphères élémentaires infiniment voisines est la courbe suivant laquelle ces sphères touchent leur enveloppe.

Cette enveloppe forme, dans l'hypothèse $\text{V} > a$, la limite avant du champ acoustique $\mathcal{N}$. Elle est le lieu des points qui sont au même instant atteints par les bruits émanés des différents points de la trajectoire. Cette propriété justifie son nom d'*onde sonore.*

Elle jouit, en outre, des propriétés suivantes :

Elle touche chaque sphère élémentaire suivant un petit cercle de rayon $l\sin\psi$; elle est normale aux cônes sonores

aux différents points de la trajectoire ; enfin, au point où elle se détache de la trajectoire, c'est-à-dire à la position actuelle du mobile, elle fait avec la trajectoire un angle φ, complémentaire de l'angle ψ et tel, par conséquent, que

$$\sin\varphi = \frac{a}{V}.$$

18. *Représentation du champ acoustique conique.* — S_0 est la position initiale du mobile.

La sphère O est le lieu des ébranlements émis en S_0 un temps t après le commencement du mouvement. S est la position actuelle du mobile, situé en dehors de la sphère O.

Dans le cas du mouvement rectiligne uniforme, on a

$$S_0S = Vt.$$

L'*onde sonore* est la tangente SI à la sphère O. Cette onde se déplace normalement avec la vitesse du son.

Fig. 18.

Toutes les sphères élémentaires 1, 2, 3, 4 sont tangentes à l'onde sonore.

L'*onde neutre* SK est au-dessous de l'onde sonore, car

on a, pour l'angle KSS_0 ou β,

$$\tang \beta = \frac{V}{a}$$

et, pour l'angle ISS_0 ou φ,

$$\sin \varphi = \frac{V}{a}.$$

Le champ acoustique $\mathcal{N}$ se compose de trois parties distinctes :

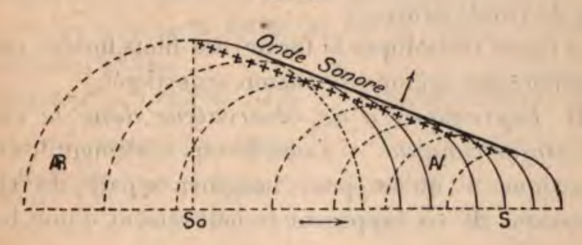
1° Entre l'*onde neutre* et la *sphère élémentaire* de centre S_0 (partie KIM), on ne rencontre en un point qu'une seule onde élémentaire;

2° Entre la *sphère de centre* S_0, l'*onde neutre* et l'*onde sonore* (partie IMS) en un point passent deux sphères élémentaires;

3° Entre la *sphère de centre* S_0 et l'*onde neutre* (partie MNS) il n'y a de nouveau, en un point, qu'une sphère élémentaire du champ acoustique $\mathcal{N}$.

Le *champ acoustique* Æ est de forme beaucoup plus simple; il est limité d'une part par l'onde neutre, d'autre part par la sphère S_0. Il comporte la partie MNS commune avec le champ acoustique $\mathcal{N}$.

Fig. 19.

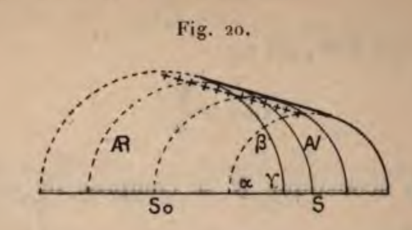


Le cas de l'explosion d'un projectile dans l'air est représenté par la figure 19.

Lorsque la sphère S et la sphère S_0 se seront agrandies

jusqu'à se rencontrer, la lunule $\alpha\beta\gamma$ comprise entre elles reviendra au repos (*fig.* 20).

Fig. 20.



19. *Filets fluides.* — L'équation différentielle du n° 13 qui définit les filets fluides est aussi valable dans le cas de $V > a$. Ils ne sont réels que si $\sin\omega < \frac{a}{V}$, ce qui veut dire qu'ils n'existent pas en dehors de l'onde sonore. Pour $\sin\omega = \frac{a}{V}$ on a

$$\tang I = \infty.$$

Donc les filets fluides viennent toucher normalement l'onde sonore. Ils y subissent une sorte de réflexion.

D'ailleurs ils jouissent, dans le cas de $V > a$, des propriétés établies pour $V < a$ relativement à la tangente horizontale en S, à leur rencontre orthogonale avec les sphères élémentaires, à leur tangente verticale au passage de l'onde neutre.

La figure 18 indique la forme des filets fluides suivant les différentes régions du champ acoustique.

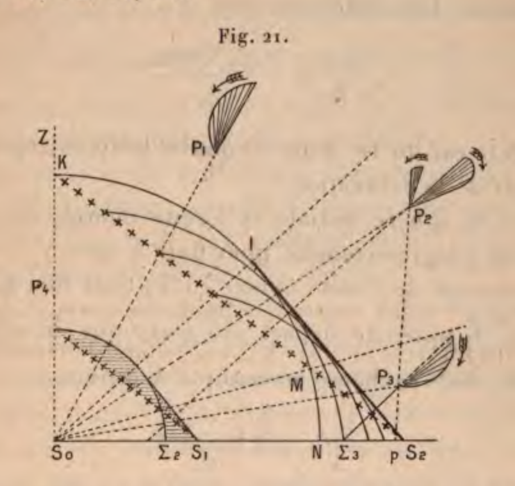
20. *Impressions d'un observateur dans le champ acoustique conique.* — Considérons seulement le champ acoustique A qu'on peut imaginer séparé du champ acoustique Æ en supposant le mouvement d'une longue tige (n° 5).

S_0 est la position initiale du mobile, S_1 et S_2 deux positions ultérieures. Les deux champs acoustiques S_1 et S_2 sont homothétiques l'un de l'autre et tout l'espace va être

balayé par le déplacement du champ acoustique suivant cette loi.

Il y a lieu de considérer quatre régions distinctes de l'espace P_1, P_2, P_3, P_4.

Fig. 21.



La région P_4 est située en arrière du plan normal en S_0 à la trajectoire. Aucun mouvement venant du champ acoustique $\mathcal{N}$ n'atteindra le point P_4.

Région P_1. *Angle* KS_0I. — Dans cette région, les impressions de l'observateur P_1, la direction des vitesses, le déplacement des molécules d'air seront identiquement les mêmes que ceux du point P_1 du champ acoustique sphérique (n° 14).

Région P_2. *Angle* IS_0M. — Le point P_2 est atteint par l'onde sonore un temps $\frac{S_0\Sigma_2}{V} + \frac{P_2\Sigma_2}{a}$ après le départ du projectile en S_0 ; Σ_2 est le sommet du cône sonore qui correspond au point P_2 et qui produira l'impression d'un bruit sur l'oreille de l'observateur. Au passage de l'onde sonore, les vitesses des molécules en P_2 sont normales à l'onde sonore.

Ces vitesses changent brusquement de direction et

d'intensité lorsque la sphère initiale vient à passer par P_2, un temps $\frac{P_2S_0}{a}$ après le départ du projectile. Un nouveau bruit sera donc perçu par l'observateur, très rapproché du premier; leur différence sera

$$\frac{S_0\Sigma}{V} + \frac{P_2\Sigma_2 - P_2S_0}{a}.$$

Dans le cas du tir d'un canon, ce bruit se superposera au bruit de la détonation.

Entre la sphère initiale et l'onde neutre, les vitesses varieront progressivement pour finir à zéro.

Le passage de l'onde neutre en P_2 aura lieu un temps $\frac{S_0p}{V} + \frac{P_2p}{a}$ après le départ, de sorte que le séjour du point P_2 dans le champ acoustique $\mathcal{N}$ durera

$$\frac{\Sigma_2p}{V} - \frac{P_2\Sigma_2 - P_2p}{a}.$$

Région P_3. *Angle* MS_0S_2. — Premier bruit au passage de l'onde sonore; variation progressive des vitesses; passage de l'onde neutre sans choc; sortie du champ acoustique avec une vitesse finie, c'est-à-dire choc et, par conséquent, bruit superposé au bruit de la détonation.

La discussion de la durée des différentes phases est analogue à celle faite précédemment pour P_2.

Champ acoustique Æ. — Les phénomènes sont analogues à ceux qui se passent dans le champ acoustique sphérique Æ.

A remarquer que, dans la région P_3, le champ acoustique $\mathcal{N}$ et le champ acoustique Æ ont, pour le cas d'un point mobile, une région commune MNS_2.

V. — Forme de l'onde sonore.

21. *Enveloppe sonore.* — La dénomination de *cône sonore,* adoptée pour le cône droit qui fait en un point de la trajectoire un angle ψ tel que $\cos\psi = \frac{a}{V}$, a été justifiée par ce qui a été dit au sujet de la direction dans laquelle se propage le son émané du mobile.

L'*onde sonore* qui renferme à chaque instant tous les points simultanément sonores de l'espace est une surface constamment normale aux génératrices du cône sonore qu'elle suit avec la vitesse a du son.

L'onde sonore est donc à l'instant t une des développantes de l'enveloppe des cônes sonores et, pour déterminer la forme de l'onde sonore pour toutes ses positions successives, il suffit de déterminer cette enveloppe.

Cette surface, enveloppe des cônes sonores, sera dite *enveloppe sonore* et nous l'étudierons dans le cas d'une trajectoire plane.

22. *Construction géométrique de l'enveloppe sonore.* — Soient S et S' deux points voisins pris sur la trajectoire TT'. Les deux génératrices du cône sonore se coupent en I, et c'est le point dont on veut chercher le lieu géométrique. Soit ε l'angle de contingence de la trajectoire.

On a dans le triangle ISS' (*fig.* 22)

$$\frac{l}{\sin(\psi - \varepsilon - d\psi)} = \frac{V\,dt}{\varepsilon + d\psi},$$

ou bien

$$l(d\psi + \varepsilon) = V \sin\psi\, dt. \tag{1}$$

D'autre part, la définition de l'angle ψ donne

$$\cos\psi = \frac{a}{V},$$

d'où

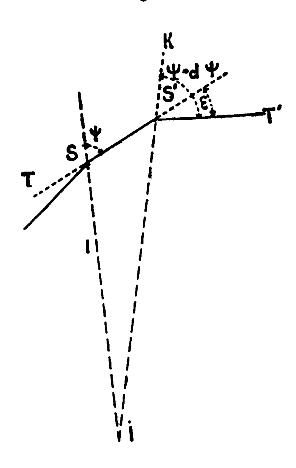
$$(2) \qquad \sin\psi\, d\psi = \frac{a}{V^2}\, dV.$$

Enfin, la définition de l'angle de contingence permet d'écrire

$$(3) \qquad \rho\varepsilon = V\, dt,$$

ρ étant le rayon de courbure de la trajectoire.

Fig. 22.



Éliminant ε et $d\psi$ entre les relations (1), (2) et (3), il vient

$$l\,\frac{a}{V^2}\,\frac{dV}{dt} + \frac{lV}{\rho}\sin\psi = V\sin^2\psi.$$

Appelons J_T l'accélération tangentielle, J_N l'accélération normale du mouvement du mobile sur la trajectoire.

Comme par définition

$$J_T = \frac{dV}{dt}, \qquad J_N = \frac{V^2}{\rho},$$

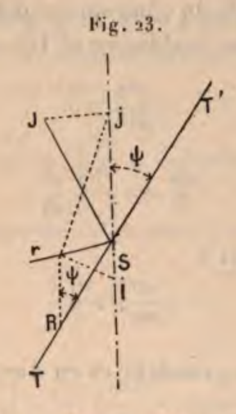
l'équation qui précède peut s'écrire ([1])

$$l(J_T \cos\psi + J_N \sin\psi) = V^2 \sin^2\psi.$$

Or, la parenthèse n'est autre chose que la projection de l'accélération totale J changée de signe sur la génératrice du cône sonore.

On en déduit la construction suivante du point I (*fig.* 23). Porter en sens inverse de sa direction l'accélé-

Fig. 23.



ration totale SJ; la projeter en j sur la génératrice du cône sonore; porter sur la tangente à la trajectoire en SR la vitesse V; la projeter en r sur la normale en S à la génératrice : joindre jr et mener rI perpendiculaire sur rj. On a ainsi un point I de l'enveloppe, car on a

$$\overline{rS}^2 = \text{SI}\,\text{S}j \qquad \text{et} \qquad r\text{S} = \text{RS}\sin\psi.$$

([1]) Dans la démonstration on a supposé : 1° la courbure de la trajectoire tournée du côté du point I (ε positif); 2° $\frac{dV}{dt}$ négatif, en prenant dans la formule (1) $\psi - d\psi$ pour l'angle KS'T'; car on a d'après (2)

$$\sin\psi \frac{d\psi}{dt} = \frac{a}{V^2}\frac{dV}{dt},$$

donc $d\psi$ est du même signe que dV. Il en résulte que l'accélération totale J est dirigée du même côté que le point I.

Comme $RS = V$, il vient

$$V^2 \sin\psi = SI\,Sj,$$

mais

$$Sj = J_T \cos\psi + J_N \sin\psi,$$

donc

$$SI = l. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

23. *Discussion de la condition* $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$. — La propriété fondamentale du cône sonore déterminée par la condition de minimum, établie au n° 16, exige que l'on ait

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} > 0.$$

Puisqu'on a

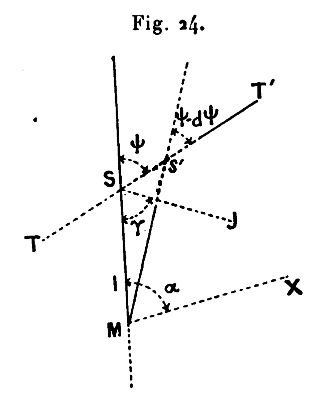
$$\frac{d\theta}{dt} = 1 + \frac{1}{a}\frac{dl}{dt},$$

la condition revient à

$$\frac{d^2 l}{dt^2} > 0.$$

Soit $SJ = J$, en grandeur et en direction, l'accélération

Fig. 24.



du mouvement au point S de la trajectoire; soit SM la génératrice du cône sonore en S qui fait l'angle ψ avec la trajectoire TT'; γ est l'angle de SJ et de SM (*fig.* 24).

Rapportons la trajectoire à des coordonnées polaires de pôle M, de rayon vecteur l, d'angle polaire α (MX étant une direction quelconque).

Dans ce système de coordonnées ($l\alpha$) la composante de l'accélération suivant le rayon vecteur est

$$\frac{d^2 l}{dt^2} - l\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2,$$

et cette quantité sera égale à $-J\cos\gamma$, le signe $-$ s'introduisant d'après les considérations de la note du numéro précédent. On a donc

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = l\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 - J\cos\gamma.$$

Mais, dans le triangle infiniment petit MSS', on a

$$\frac{V\,dt}{d\alpha} = \frac{l}{\sin\psi}.$$

On a donc

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{V^2\sin^2\psi}{l} - J\cos\gamma.$$

La condition $\frac{d^2\theta}{dt^2}$ revient donc à

$$J\cos\gamma < \frac{V^2\sin^2\psi}{l}.$$

Le point M, pour lequel on a

$$J\cos\gamma = \frac{V^2\sin^2\psi}{l},$$

coïncide ainsi avec le point I du numéro précédent où le cône sonore touche l'enveloppe sonore. Entre la trajectoire et le point I, on a

$$J\cos\gamma < \frac{V^2\sin^2\psi}{l},$$

au point I, on a

$$J \cos\gamma = \frac{V^2 \sin^2\psi}{l};$$

au delà du point I, on a

$$J \cos\gamma > \frac{V^2 \sin^2\psi}{l}.$$

24. *Génération de l'onde sonore.* — Supposons tracée, par le procédé géométrique du n° 22, l'*enveloppe sonore* correspondant au mouvement du mobile sur sa trajectoire TT′.

L'*onde sonore* à un instant t est une des développées de l'enveloppe sonore. L'onde sonore ne pénétrera donc jamais à l'intérieur de l'enveloppe sur laquelle elle se réfléchira en lui *étant normale* au point de contact. Il existera ainsi un point de rebroussement qui parcourra l'enveloppe sonore avec la vitesse du son.

L'enveloppe sonore, pour laquelle la condition $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$ est remplie, sépare les deux régions de l'espace dont l'une, intérieure à l'enveloppe, est inaccessible à l'onde sonore.

La figure 25 représente une des positions de l'onde sonore correspondant à la position actuelle S du mobile.

Le point de rebroussement est en I sur l'enveloppe sonore.

Examinons sur cette figure particulière les impressions sonores d'un observateur placé dans le plan. Nous supposons l'origine du mouvement très éloignée, de manière à ne conserver que le phénomène simple du passage de l'onde sonore; nous nous plaçons donc dans la région P_3 du n° 20.

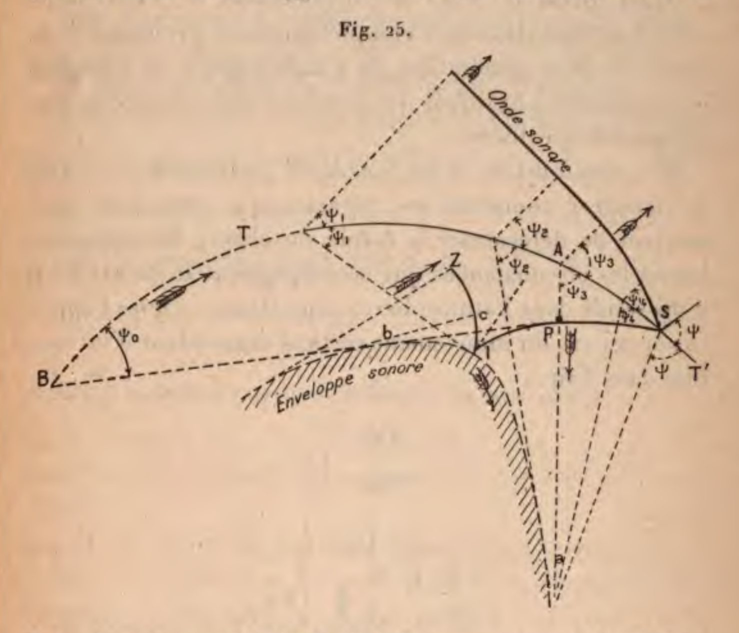
Considérons l'observateur en P. A l'instant actuel il est atteint par l'onde sonore émanée du point A de la trajectoire, sommet du cône sonore qui passe en P; on obtient

ce point P en menant la tangente Pa à l'enveloppe sonore. Ce point A correspond aux deux conditions

$$\frac{d\theta}{dt} = 0, \qquad \frac{d^2\theta}{dt^2} > 0.$$

Mais du point P on peut mener une seconde tangente Pb à l'enveloppe sonore; elle correspond à la

Fig. 25.



branche rebroussée IZ de l'onde sonore et est la génératrice du cône sonore de sommet B, rencontre de Pb et de la trajectoire.

Ainsi, en P, on entendra un second bruit postérieur au premier, dont l'intervalle avec le premier sera un temps $\frac{Pc}{a}$ et qui émanera du point B de la trajectoire. Ce bruit correspond analytiquement aux deux conditions

$$\frac{d\theta}{dt} = 0, \qquad \frac{d^2\theta}{dt^2} < 0.$$

D'une manière générale, on énoncera donc le théorème suivant : *le nombre de bruits produits par le passage de l'onde sonore et perçus par un observateur, est égal au nombre de tangentes qu'on peut mener de sa position à l'enveloppe sonore. Les directions d'où émanent ces bruits sont celles de ces tangentes.*

Ainsi qu'on le voit, la considération de l'enveloppe sonore permet de traiter complètement le problème de la forme et de la génération de l'onde sonore et d'étudier les propriétés physiques qui résultent des conditions analytiques du problème.

25. *Application à un exemple particulier.* — Afin de montrer comment les théories qui précèdent permettent de déterminer la forme du champ acoustique et toutes les circonstances qui accompagnent le mouvement d'un solide dans l'atmosphère, nous allons en faire l'application au cas du mouvement vertical descendant d'un mobile dans l'air.

Fig. 26.



Nous supposons que le coefficient balistique de ce mobile est assez petit pour que, en première approximation tout au moins, le mouvement soit représenté par les formules du vide.

On sait que le champ acoustique sera complètement

déterminé si l'on connaît à chaque instant l'*onde neutre*, l'*enveloppe sonore* et l'*onde sonore*.

Ce sont les tracés de ces courbes que nous allons déterminer.

a. Onde neutre. — Supposons que le mobile soit parti du repos S_0 et qu'il ait été abandonné librement à la seule action de la pesanteur.

Soit S sa position actuelle lorsqu'il est tombé de la hauteur z_0. Sa vitesse actuelle est $V = \sqrt{2gz_0}$ (*fig.* 26).

N étant un point de l'*onde neutre*, dont les coordonnées seront ξ et χ, et τ étant le temps mis par le mobile pour aller de A en S, on aura

$$\xi = a\tau, \qquad \chi = AS;$$

t étant le temps mis pour aller de S_0 en S, on a

$$t = \sqrt{\frac{2z_0}{g}};$$

t' étant le temps mis pour aller de S_0 en A, on a

$$t' = \sqrt{\frac{2(z_0 - \chi)}{g}},$$

d'où

$$\tau = t - t' = \sqrt{\frac{2z_0}{g}} - \sqrt{\frac{2(z_0 - \chi)}{g}} = \frac{1}{g}\left(V - \sqrt{V^2 - 2g\chi}\right).$$

L'équation de l'onde neutre est donc

$$\frac{g\xi}{a} = V - \sqrt{V^2 - 2g\chi},$$

ou bien

$$\xi^2 - 2\frac{aV}{g}\xi + \frac{2a^2}{g}\chi = 0.$$

C'est une parabole à axe vertical qui passe au point S, où elle a pour tangente $\frac{a}{V}$ et qui a son sommet sur l'horizontale menée par S_0 en un point $\xi = \frac{aV}{g}$.

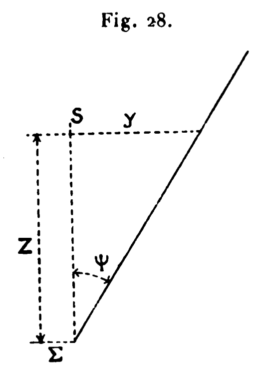
La figure 27 représente le champ acoustique sphérique au moment où, le point S ayant parcouru une hauteur $z_0 = \frac{a^2}{2g}$, sa vitesse est devenue égale à celle du son.

Fig. 27.

On doit remarquer que, sur toute la sphère de front, les vitesses propres des molécules d'air sont nulles, car le mobile est parti de la vitesse zéro.

b. Enveloppe sonore. — Prenons maintenant comme

Fig. 28.



origine le point S ci-dessus déterminé, où la vitesse du projectile a la vitesse a du son et supposons que le mouvement de haut en bas continue. Soit Σ sa position actuelle à la distance Z de S.

La vitesse V en Σ est telle que $V^2 = a^2 + 2gZ$.

L'angle ψ des génératrices sonores en Σ est tel que

$\cos\psi = \frac{a}{V}\cdot$ L'équation d'une des génératrices étant

$$y = Z \operatorname{tang}\psi + n,$$

on aura, en faisant $y = 0$, pour déterminer n, l'équation suivante où Z est remplacé par sa valeur

$$n = -\frac{V^2 - a^2}{2g}\operatorname{tang}\psi.$$

L'équation de la génératrice sonore sera donc

$$y = Z \operatorname{tang}\psi - \frac{V^2 - a^2}{2g}\operatorname{tang}\psi,$$

et comme, d'après $\cos\psi = \frac{a}{V}$, on a

$$\operatorname{tang}^2\psi = \frac{V^2 - a^2}{a^2},$$

on peut écrire

$$y = Z \operatorname{tang}\psi - \frac{a^2}{2g}\operatorname{tang}^3\psi.$$

En différentiant cette équation par rapport à ψ, on a

$$Z = \frac{3a^2}{2g}\operatorname{tang}^2\psi,$$

et éliminant $\operatorname{tang}\psi$ entre cette équation et l'équation de la génératrice sonore, il vient pour l'équation de l'enveloppe sonore

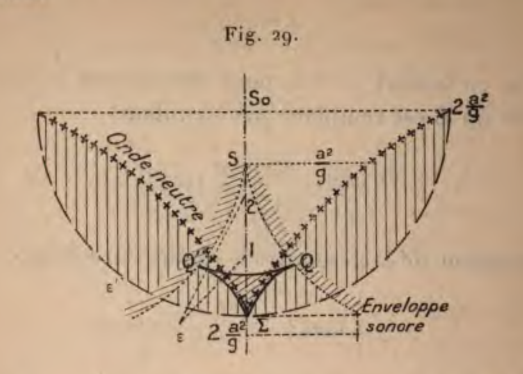
$$y^2 = \frac{8}{27}\frac{gZ^3}{a^2}.$$

C'est la développée d'une parabole dont le sommet est en un point situé à une hauteur $\frac{a^2}{g}$ au-dessus du point S.

La figure 29 représente la forme du champ acoustique pour une position de Σ telle que la vitesse du mobile soit devenue égale à $2a$. Le mobile est arrivé alors sur l'onde

de tête initiale émanée du point S_0 qu'il dépassera ultérieurement.

Fig. 29.



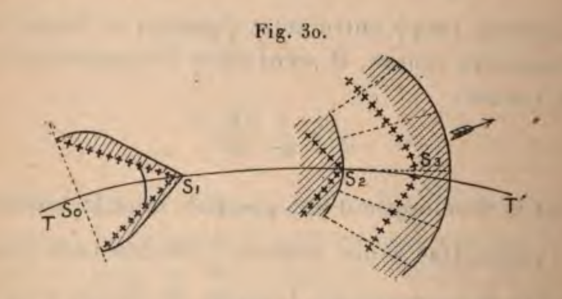
L'*onde sonore* du point Σ touche en Q et Q′ l'enveloppe sonore qui passe au point S et se réfléchit normalement en ces points.

Un observateur placé en ε entendra deux bruits successifs. Les points 1 et 2 seront respectivement les points de la trajectoire d'où émanent les bruits perçus en ε dans cet ordre.

Un observateur placé en ε′ n'entendra aucun bruit.

26. *Cas d'une trajectoire.* — Dans le cas d'une trajectoire quelconque TT′, on pourra distinguer deux cas :

Fig. 30.



S_0 étant la position initiale du mobile, le champ acoustique S_1 correspond au cas de $V > a$.

Au point S_2, la vitesse V sera devenue égale à a. L'onde sonore devient normale à la trajectoire et l'onde neutre fait avec cette trajectoire un angle de 45°.

A partir de ce moment V devient $< a$. L'onde neutre et l'onde sonore se séparent. La première continue à passer par la position actuelle S_3 du mobile; la deuxième la précède et résulte du déplacement de l'onde en S_2 avec la vitesse a suivant les normales à cette onde S_2.

Comme exemples, on pourra traiter les problèmes suivants :

1° Mouvement rectiligne vertical de bas en haut ([1]).

2° Mouvement rectiligne horizontal dans l'air ([2]).

3° Mouvement parabolique d'un projectile ([3]).

Et déterminer les champs acoustiques correspondants.

([1]) Prendre les formules du vide.

([2]) Prendre les formules

$$x = \frac{D(v) - D(V_0)}{c}, \qquad t = \frac{S(v) - S(V_0)}{c},$$

avec

$$D(v) = -\int_w^v \frac{v\,dv}{F(v)},$$

c est le coefficient balistique;
$F(v)$ la fonction représentant la résistance de l'air

$$S(v) = -\int_w^v \frac{dv}{F(v)}.$$

Appliquer au cas de $F(v) = B_n n^2$.

([3]) Prendre les formules du vide et supposer que la vitesse horizontale est constamment égale à a.

CHAPITRE II.

Applications.

I. — Théorie du tonnerre.

27. *Hypothèse.* — La théorie du champ acoustique paraît susceptible d'expliquer très simplement les phénomènes sonores qui accompagnent la production d'un éclair.

L'hypothèse nécessaire et suffisante pour pouvoir traiter la question consiste à admettre que l'étincelle électrique qui constitue l'éclair et qui va du nuage A au nuage B traverse l'air en l'ébranlant d'une manière continue, à la façon d'un point matériel animé d'une très grande vitesse qui irait de A à B.

28. Théorème. — La vitesse de propagation de l'éclair de A en B pouvant être considérée comme infiniment grande par rapport à la vitesse a de propagation du son dans l'air, il en résulte que *l'enveloppe sonore est la développée de l'éclair.*

En effet, d'après la formule $\cos\psi = \frac{a}{V}$, on voit que $\psi = \frac{\pi}{2}$ si $V = \infty$. Donc, toutes les génératrices du cône sonore sont normales à la trajectoire (éclair) et leur enveloppe est la développée de l'éclair.

29. *Corollaires.* — Considérons alors la surface enveloppe des plans normaux en chaque point de l'éclair. Celui-ci est supposé constitué soit par une seule branche, quelque compliquée qu'en soit la forme, soit par une branche principale et autant de ramifications qu'on voudra.

La surface enveloppe des plans normaux est l'*enveloppe sonore* de l'éclair.

Soit alors P un observateur placé en un point quel-

conque de l'espace; par le point P menons un cône tangent à l'enveloppe sonore. Les propriétés suivantes résultent immédiatement de la théorie du champ acoustique :

I. *Si le cône de sommet* P *et tangent à l'enveloppe sonore coupe l'éclair en n points, l'observateur* P *entendra n coups de tonnerre.*

II. *Les n points d'où émanent les coups de tonnerre entendus sont les pieds des normales abaissées du point* P *sur l'éclair.*

III. *A la plus courte de ces normales, de longueur* D, *correspond le premier coup de tonnerre qui est entendu par l'observateur un temps* $\frac{D}{a}$ *après l'éclair.*

IV. *L'intervalle de temps qui sépare un coup de tonnerre du premier est égal à la différence de longueur des deux normales divisée par la vitesse du son.*

Ainsi donc, indépendamment de toutes réflexions sur le sol, les arbres ou les nuages, auxquels on attribue souvent la multiplicité des coups de tonnerre, on entendra en général, pour un éclair donné, un nombre fini de coups de tonnerre parfaitement distincts; ils pourront être raccordés par une résonance ou un grondement continu attribuable soit aux diverses réflexions, soit aux sinuosités le plus souvent très notables de l'éclair.

30. *Discussion complète du cas d'un éclair simple.* — Pour analyser de plus près le phénomène très complexe du coup de tonnerre dont nous avons donné le caractère général, considérons d'abord un éclair allant du nuage A au nuage B et composé d'une seule ligne droite.

Tout d'abord, dans le cas d'une vitesse infinie, l'*onde sonore* et l'*onde neutre* coïncident, puisque, pour $V = \infty$,

$$\beta = \psi = \frac{\pi}{2}.$$

La très brusque variation des propriétés du milieu qu'on rencontre en allant de l'*N* à l'Æ du point mobile figurant l'éclair, se trouve ainsi répartie sur la faible épaisseur qui renferme l'*onde neutre* et l'*onde sonore;* elle se transmet à travers l'espace sous la forme d'un cylindre circulaire droit (cas d'un éclair rectiligne) dont le diamètre ira croissant avec la vitesse du son.

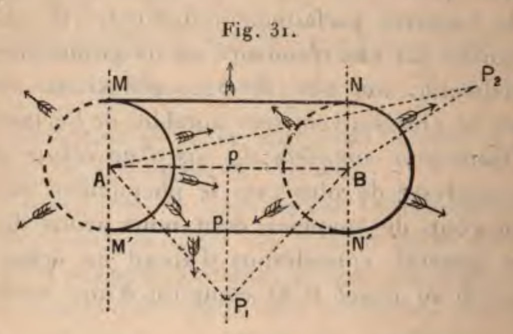
De ce mode de propagation résulte le théorème suivant :

L'intensité sonore d'un coup de tonnerre produit par un éclair rectiligne varie en raison inverse de la distance.

C'est qu'en effet les surfaces successivement atteintes par l'onde varient comme la distance, et non comme le carré de la distance, ce qui a lieu pour le cas de la propagation sphérique.

Mais la faible couche cylindrique qui contient l'*onde neutre* et l'*onde sonore* ne constitue pas la seule région ébranlée de l'espace au temps *t* et il y a lieu de considérer l'ensemble du champ acoustique tel qu'il est figuré ci-contre.

Fig. 31.



A est le nuage de départ, B le nuage d'arrivée de l'éclair rectiligne AB.

MNM'N' est l'*onde sonore* cylindrique. Le champ acoustique *N* est limité par les deux demi-sphères en

traits pleins; le champ acoustique Æ est limité par les deux demi-sphères en traits interrompus.

Les flèches indiquent le sens de propagation de ces surfaces.

Au passage par l'oreille, les sphères limites donnent naissance à des coups de tonnerre, puisqu'elles correspondent à une variation brusque de l'état du milieu. Mais le caractère de ces coups de tonnerre différera profondément de celui des coups produits sur la surface cylindrique du champ acoustique, car la propagation ayant lieu suivant des sphères, l'intensité sonore y diminuera en raison inverse du carré de la distance. La diminution d'intensité sera donc bien plus rapide.

On appellera *coups de tonnerre de premier ordre* ceux produits au passage de l'onde sonore du champ acoustique et *coups de tonnerre de deuxième ordre* ceux produits par la partie sphérique du champ acoustique.

Fig. 32.

D'après cela l'observateur P_1 entendra

1 coup de tonnerre du 1er ordre émanant du point *p*
1 » 2e » » B
1 » » » » A

L'observateur P_2 entendra

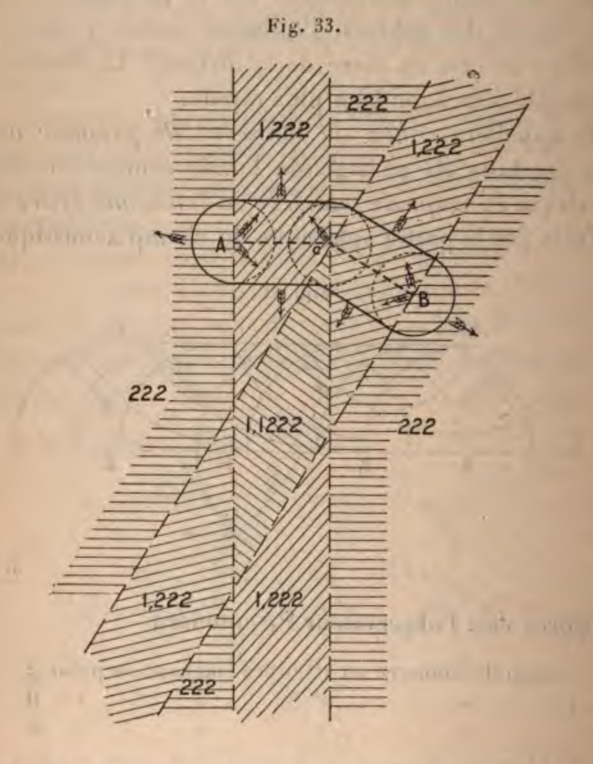
1 coup de tonnerre du 2e ordre émanant du point B
» » » » A

Il y a lieu de remarquer que tout le milieu intérieur au champ acoustique est ébranlé à l'instant t.

La figure 32 représente les filets fluides, trajectoires orthogonales des sphères élémentaires. Sur une certaine région MNHK, les champs acoustiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ se recouvrent donnant par leur composition une résultante des vitesses propres dirigée dans le sens du mouvement.

31. *Éclair angulaire.* — Considérons maintenant un

Fig. 33.



éclair allant du nuage A au nuage B et composé de deux droites AC et CB faisant en C un angle quelconque; cherchons les impressions d'un observateur placé en diffé-

rents points du plan de l'éclair. Il percevra toujours trois coups de tonnerre de second ordre provenant des centres d'ébranlement A, B et C, et, suivant les positions qu'il occupera dans le plan, zéro, un ou deux coups de tonnerre de premier ordre.

La figure 33 indique la répartition du plan entre ces régions.

A chaque sinuosité, bifurcation ou angle de l'éclair correspond un point tel que C dont l'effet sera ainsi de multiplier les coups de tonnerre de deuxième ordre (grondements, résonances continus).

Dans les régions marquées 222, ne pénètrent que des coups de tonnerre de deuxième ordre. En raison de leur mode de propagation, leur intensité diminue très rapidement avec la distance. Aussi n'est-il point étonnant de constater, avec les orages éclatant près de l'horizon, qu'on n'entend souvent aucun coup de tonnerre. Le plan moyen de l'éclair ACB étant, en effet, à peu près horizontal, il devient impossible de mener, de la position très oblique qu'occupe l'observateur, une normale à l'éclair ACB.

L'observateur P_1 ne sera donc atteint que par des coups de tonnerre du second ordre, suffisamment éteints par la distance pour que les *orages de chaleur* qu'il observe lui paraissent parfois absolument silencieux.

31 *bis*. *Éclairs doubles*. — La photographie instantanée reproduit parfois des éclairs qui semblent formés de deux traits parallèles entre lesquels l'air paraît lumineux (voir *Comptes rendus*, 10 avril 1906, *Sur une photographie de l'éclair montrant une incandescence de l'air*, par M. Tanchet). Ces traits forment le contour apparent du champ acoustique saisi par l'appareil photographique un petit instant après la production de l'éclair.

II. — Sur le sillage des navires.

32. *Caractères du sillage.* — Le sillage des navires offre évidemment de grandes analogies par sa cause et ses effets avec le champ acoustique ; il peut même être considéré comme une image visible des phénomènes qui se passent dans l'air, de même que les ondes circulaires produites dans l'eau par le jet d'une pierre illustrent dans les cours de Physique le mode de propagation du son par ondes sphériques.

Cependant la théorie du sillage n'est point, en général, présentée ainsi et on la rattache souvent à la théorie de l'*onde solitaire* qui se produit dans un canal lorsqu'on y déverse subitement une certaine quantité de liquide (voir *La théorie du navire* de MM. Pollard et Dudebout, t. III). Ces deux phénomènes ne paraissent pourtant avoir rien de commun.

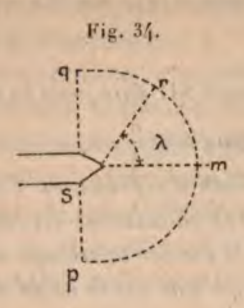
33. *Hypothèses.* — Pour nous rendre compte des phénomènes du sillage, il faut admettre ici comme un fait expérimental dû à la non-compressibilité de l'eau et à l'action de la pesanteur du fluide qu'un ébranlement élémentaire produit par l'avant d'une longue tige, par exemple, s'avançant de dx, se composera de deux ondes concentriques, l'une en relief, l'autre en creux. Il y aura ainsi conservation du volume liquide incompressible ; dans l'air, au contraire, la compressibilité du fluide permet son changement de volume et cette alternative de compression et de dilatation n'a pas besoin d'exister.

Il faut remarquer en plus que la forme effilée de l'avant des navires aura pour effet de modifier la loi de répartition $\varphi(\lambda)$ des vitesses des molécules sur la sphère élémentaire pq (*fig.* 34).

Pour un avant-plan, par exemple, ces vitesses présenteraient un maximum très accentué en m et iraient en

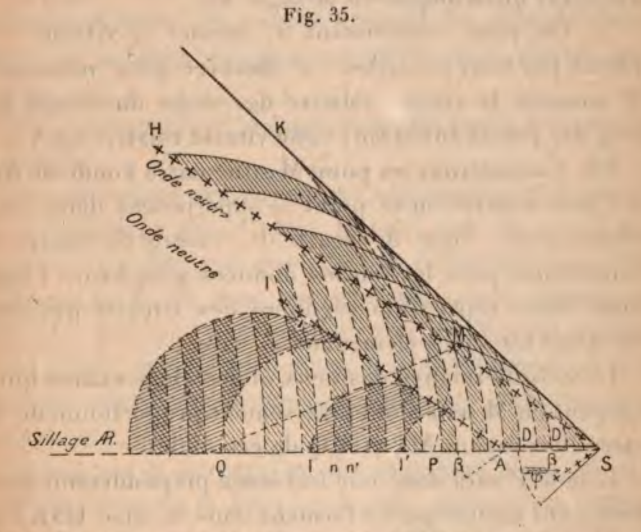
s'atténuant très rapidement à mesure qu'on s'éloigne de ce point. La forme effilée aura pour effet de répartir plus également les vitesses sur la sphère élémentaire et en

Fig. 34.



première approximation, dans une théorie qualitative du phénomène, on pourra admettre l'hypothèse d'une égale répartition des vitesses propres sur la sphère élémentaire.

Fig. 35.



34. *Théorie du sillage.* — Soit AS le navire supposé animé d'un mouvement rectiligne uniforme.

La théorie du champ acoustique immédiatement appli-

cable au sillage permet de formuler les théorèmes suivants :

I. *Le sillage $\mathcal{N}$ est limité par une onde de front* SK *faisant avec la route du navire un angle* φ *tel que* $\sin\varphi = \frac{a}{V}$.

II. *L'onde neutre* SH *fait avec la route du navire un angle* β *tel que* $\tan\beta = \frac{a}{V}$.

III. *Entre l'onde de front et l'onde neutre deux ondes élémentaires coexistent en chaque point. Entre l'onde neutre et le navire le sillage avant ne comprend en chaque point qu'une seule onde élémentaire.*

IV. *Le sillage* Æ *est limité par une onde neutre* AI *qui fait avec la route du navire un angle* β *tel que* $\tan\beta = \frac{a}{V}$. *Le sillage $\mathcal{N}$ et le sillage* Æ *coexistent en un point quelconque du sillage* Æ.

V. On peut, connaissant a, estimer la vitesse V du navire par trois procédés : 1° Mesurer φ; 2° mesurer β; 3° mesurer la vitesse relative des ondes du sillage $\mathcal{N}$ le long des parois du bateau ; cette vitesse relative est $V - a$.

VI. Considérons un point M situé entre l'onde de front et l'onde neutre ; en ce point se superposent deux ondes élémentaires, l'une de centre P, l'autre de centre Q. Admettons, pour les raisons données plus haut, l'hypothèse d'une répartition régulière des vitesses des molécules sur les ondes élémentaires.

L'intensité relative des deux ondes élémentaires qui se coupent en M sera alors inversement proportionnelle aux carrés des rayons MP et MQ de ces ondes.

L'onde P aura donc une influence prépondérante sur la forme des vagues qui se forment dans la zone HSK ; ces vagues auront une orientation presque parallèle à la route du navire, avec une légère obliquité vers l'avant.

VII. Dans le sillage Æ, les vagues de ce sillage Æ

seront prépondérantes, vu le rayon très grand des ondes du sillage N. Leur largeur ll' sera très considérable relativement aux vagues nn' du sillage N. D'ailleurs, la forme du navire en A ne tend pas à une égale répartition des vitesses sur les ondes élémentaires.

VIII. L'observation de tous ces phénomènes est très aisée [1] et s'accorde avec la théorie, spécialement en ce qui concerne *la direction des vagues de la région* KSH; *la formation des deux ondes neutres* SH *et* SI; *la propagation le long du bord d'ondes courtes* DD *avec une vitesse* $V - a$; *la formation à l'Æ du navire de longues vagues de houle telles que* ll'.

III. — Sur le vol en triangle de certains oiseaux.

35. *Hypothèses.* — Certains oiseaux migrateurs adoptent comme ordre de marche normale un triangle dont l'angle au sommet est plus ou moins aigu suivant les espèces.

Voici une tentative d'explication de cette instinctive géométrie.

Nous admettons que les oiseaux qui composent la bande ne se proposent pas d'autre objectif que de rester en bande, c'est-à-dire que chacun d'eux s'efforcera de suivre le *mieux qu'il lui sera possible* son voisin immédiat. Mais c'est non pas sa volonté ou son intelligence qui lui feront choisir la meilleure route, mais son instinct, c'est-à-dire un mécanisme automatique commun à tous les animaux de son espèce.

On sait que la *perception* physiologique d'un phénomène quelconque et l'*acte* que cette perception amène comme conséquence directe sont séparés de la production

---

[1] Pour des vitesses ordinaires des paquebots, 10 à 15 nœuds.

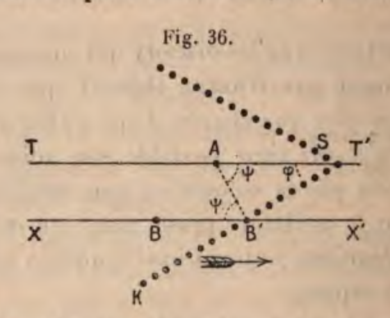
du phénomène excitateur par un intervalle de temps qui n'est jamais nul.

Par suite, si l'oiseau A, guide de l'oiseau B, change au temps t son mouvement, soit en vitesse, soit en direction, l'oiseau B, solidaire par l'instinct de l'oiseau-guide, ne pourra l'imiter, c'est-à-dire modifier de la même manière son propre mouvement qu'au temps $t + \theta$; θ est le temps nécessaire à B pour avoir notion du mouvement de A et pour mettre en train son propre organisme en vue de l'imitation du mouvement de A.

Si donc on considère un milieu continu, dont tous les points seraient des oiseaux possédant tous un même *retard de perception*, θ caractéristique de l'espèce, un mouvement quelconque d'un oiseau quelconque se propagera dans ce milieu avec une certaine vitesse a, telle que $a = \frac{e}{\theta}$. e étant l'écartement minimum constant nécessaire aux oiseaux de cette espèce pour voler aisément.

36. *Théorie.* — Supposons alors un oiseau-guide A parcourant une trajectoire TT′ d'un mouvement rectiligne et uniforme pour fixer les idées. Soit B un autre

Fig. 36.



oiseau relié à l'oiseau A par une file d'autres oiseaux représentés par des points. Tous ces oiseaux suivent des trajectoires rectilignes XX′ parallèles à TT′.

Arrivé en A, l'oiseau-guide modifie son mouvement d'une manière quelconque. Mais B ne commencera pas

immédiatement à l'imiter; il faut qu'il ait conscience de la modification qu'il doit exécuter et qu'il la prépare dans son organisme.

Ce ne sera donc que rendu en B′, c'est-à-dire ayant parcouru l'espace BB′ avec la vitesse V, que l'oiseau B ayant perçu la manœuvre à exécuter pourra imiter l'oiseau A.

Mais de A en B′ le commandement de l'oiseau-guide sera transmis par la file des oiseaux intermédiaires et, par suite, avec une vitesse a.

Il en résulte que la position la plus favorable du point B par rapport à A sera celle pour laquelle la somme du temps t de parcours de BB′ avec la vitesse V et du temps θ de parcours de AB′ avec la vitesse a sera *un minimum*.

On a rencontré dans la théorie du champ acoustique (16) un problème tout à fait analogue, mais inverse en quelque sorte.

Si, en effet, XX′ est la trajectoire parcourue avec la vitesse V par le mobile B et si A est un observateur, le temps minimum mis par le son pour aller de B en B′ avec la vitesse V et de B′ en A avec la vitesse a est celui qui correspond au parcours AB′, tel que $\cos\psi = \frac{a}{V}$.

Il en est de même pour la bande d'oiseaux. Actuellement, l'oiseau B est en B′; il exécute le mouvement qu'exécutait l'oiseau-guide lorsqu'il était en A, tel que $\cos\psi = \frac{a}{V}$, un temps $\frac{AB'}{a}$ avant l'instant actuel.

Les autres oiseaux sont en ligne sur B′T′, l'oiseau-guide étant en S. Le demi-angle φ du sommet du vol est tel que $\sin\varphi = \frac{a}{V}$.

Les oiseaux situés en aval de B′, dans la région B′K, ignorent encore tous les mouvements qu'a faits l'oiseau-guide entre A et S.

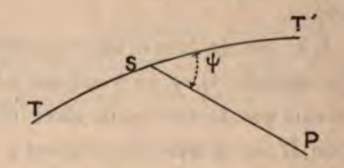
Si, au lieu d'un mouvement rectiligne de l'oiseau-guide, on considérait un mouvement quelconque, la bande d'oiseaux prendrait une forme qui a été déterminée en traitant de celle de l'*onde sonore* du champ acoustique (Chap. I, § V).

La théorie qui vient d'être indiquée ici donnerait un exemple assez curieux d'une économie d'effort, réalisée par l'instinct d'oiseaux pour lesquels une stricte discipline de marche est rendue nécessaire par la longueur des étapes parcourues dans leurs migrations.

IV. — Mesure des vitesses des projectiles.

37. *Principe de la méthode du Général Gossot.* — Soit TT′ la trajectoire dans l'air d'un projectile et P l'observateur. On sait, par la théorie du champ acoustique (16)

Fig. 37.



que, dans le cas où la vitesse V du projectile est plus grande que la vitesse a du son, l'observateur P entend le bruit du projectile émané d'un certain point S de la trajectoire, sommet du cône sonore, et que l'angle ψ que fait la génératrice PS avec la trajectoire en S est tel que

$$\cos\psi = \frac{a}{V}.$$

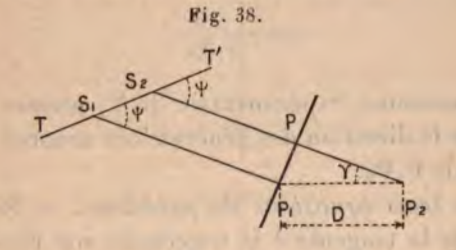
Si donc, 1° on sait expérimentalement déterminer la direction SP, 2° on connaît l'équation de la trajectoire, on saura calculer l'angle ψ.

La relation $\cos\psi = \frac{a}{V}$ fera connaître V.

38. *Direction de la génératrice sonore.* — Occupons-nous d'abord de rechercher comment on pourra déterminer expérimentalement la direction PS.

Supposons qu'on ait deux *interrupteurs électro-acoustiques,* c'est-à-dire deux appareils qui, fonctionnant sous le choc de l'onde sonore, produisent à cet instant la rupture d'un courant électrique. Ils sont en relation avec un chronographe qui donne le temps Θ qui sépare les deux ruptures.

Fig. 38.



Plaçons ces deux interrupteurs P_1 et P_2 au même niveau dans le plan vertical qui contient la trajectoire; D est leur intervalle. P_1S_1 et P_2S_2 étant les génératrices des deux cônes sonores, nous supposons l'intervalle S_1S_2 assez petit pour que la vitesse du projectile soit supposée constante et la trajectoire rectiligne entre S_1 et S_2. Les deux droites P_1S_1 et P_2S_2 sont alors parallèles et font un angle ψ avec S_1S_2.

Or, on sait que l'onde sonore se propage normalement à S_1P_1 ou S_2P_2 avec la vitesse de son a. Par suite, quand le premier interrupteur P_1 sera actionné par l'onde sonore, cette onde coupera le plan de la figure suivant la droite P_1p perpendiculaire sur P_2S_2.

Le second interrupteur F_2 sera actionné à son tour quand la même onde sera parvenue en P_2.

Donc le temps Θ enregistré par le chronographe relié aux interrupteurs P_1 et P_2 correspond au parcours pP_2 avec la vitesse a du son.

Dans le triangle $P_1 p P_2$, on a

$$p P_2 = D \cos \gamma,$$

donc

$$\Theta = \frac{D \cos \gamma}{a}.$$

Mais, au lieu du temps Θ, les chronographes employés par l'artillerie donnent une vitesse V_1 telle que $V_1 \Theta = D$.

La vitesse V_1 est dénommée dans cette théorie *vitesse auxiliaire* et on l'aura

$$\cos\gamma = \frac{a}{V_1}.$$

La connaissance expérimentale de V_1 permet donc de déterminer la direction des génératrices sonores du point P, milieu de $P_1 P_2$.

39. *Les trois équations du problème.* — Soit τ l'inclinaison de la tangente à la trajectoire sur l'horizontale en S. Si τ est supposé connu soit expérimentalement, soit par un calcul direct, on pourra déduire ψ de la connaissance de γ et de τ par la formule $\psi = \gamma + \tau$.

Fig. 39.

Le problème se trouvera donc complètement résolu au moyen des équations suivantes :

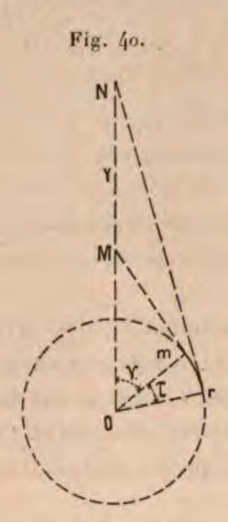
$$\cos\gamma = \frac{a}{V_1}, \qquad \psi = \gamma + \tau, \qquad V = \frac{a}{\cos\psi},$$

V est la vitesse du projectile en S.

On peut interpréter géométriquement ces trois équations de la façon suivante : soit un cercle de rayon a;

sur un diamètre OY prenons $OM = V_1$ et menons la tangente Mm à la circonférence. On aura $\widehat{Mom} = \gamma$. Par suite, pour avoir la vitesse V, il suffira de prendre $\widehat{mon} = \tau$ et de mener en n une tangente à la circonférence. On aura $ON = V$.

Fig. 40.



Remarquons que les angles ψ et γ qui figurent dans les équations ne sont que des variables auxiliaires qu'on peut éliminer de manière à obtenir une équation unique donnant immédiatement V en fonction des trois variables V_1, a et τ. Cette équation est la suivante :

$$V = V_1 \frac{\cos\tau \pm \sin\tau \sqrt{\frac{V_1^2}{a^2} - 1}}{1 - \frac{V_1^2}{a^2}\sin^2\tau}.$$

Le signe — correspond au cas où l'on aurait $\psi = \gamma - \tau$ (branche descendante de la trajectoire).

Mais cette équation unique est d'un calcul compliqué et ne se prête pas à une discussion aussi facile que les trois équations avec les variables auxiliaires ψ et γ.

40. *Précision de la méthode.* — La méthode qui vient d'être exposée donnera des résultats pratiques dont l'exactitude dépendra de l'approximation avec laquelle seront connues les trois variables qui entrent dans l'équation unique, savoir : la *vitesse auxiliaire* V_1, *la vitesse du son* a *et l'inclinaison* τ de la tangente à la trajectoire.

On suppose naturellement que la théorie sur laquelle est basée cette méthode est exacte ; d'ailleurs, inversement, le fait que la méthode donnera constamment en pratique des résultats satisfaisants sera une vérification aussi rigoureuse qu'on peut le désirer de l'exactitude de la théorie.

Mais on peut commettre des erreurs sur les valeurs de V_1, a et τ, et ces erreurs conduisent à une valeur erronée de l'inconnue V. Pour savoir dans chaque cas quelle est l'erreur à craindre, on se servira de la relation différentielle suivante qui se déduit très aisément des équations du n° 39 :

$$\frac{\partial V}{V} = \frac{\operatorname{tang}\psi \, dV_1}{\operatorname{tang}\gamma \, V_1} - \left(\frac{\operatorname{tang}\psi}{\operatorname{tang}\gamma} - 1\right)\frac{\partial a}{a} + \operatorname{tang}\psi \, \partial\tau.$$

On étudiera ensuite séparément l'influence de chacune des erreurs.

On renverra aux Traités de Balistique expérimentale [1] pour la discussion numérique des erreurs que

---

[1] *Voir* par exemple *Traité de Balistique extérieure*, par le Commandant P. CHARBONNIER (Béranger, éd. 1904), p. 475 et suivantes.

comporte la méthode par suite des erreurs possibles qu'on peut commettre, ∂V_1, ∂a, $\partial \tau$.

On y verra ensuite quelles en sont les limites d'application en pratique, quels procédés de calcul on doit employer, quelles corrections il y a lieu de faire subir aux résultats suivant les circonstances atmosphériques et les dispositions du tir, à quels usages enfin cette méthode est particulièrement destinée et quels services elle a pu rendre à la Commission de Gâvre qui l'emploie régulièrement depuis plus de 15 ans ([1]).

([1]) Les applications de la théorie du champ acoustique sont sans doute très variées et quelques-unes seulement ont été citées dans ce qui précède.

a. La *théorie du vent* et celle de son action sur les solides qu'il rencontre sont pour ainsi dire les inverses de la théorie du champ acoustique, de même que les ondes fixes formées par un courant liquide, qui heurte un obstacle, sont l'inverse du sillage.

b. Dans la recherche expérimentale du coefficient de *frottement intérieur des gaz,* il y a lieu de faire intervenir l'action du champ acoustique; si, en effet, le frottement intérieur de l'air est mesuré par l'entraînement d'un disque horizontal qui tourne lorsqu'un disque inférieur est mis en mouvement, il y a lieu de remarquer que le même phénomène aurait lieu pour un fluide totalement dénué de frottement intérieur dans lequel tourne un disque *imparfaitement poli.*

c. Les *phénomènes sonores* des projectiles mettent bien en évidence que le son et le bruit ne sont nullement dus, comme on l'enseigne dans les cours élémentaires, à des vibrations de l'air. Une variation suffisamment brusque des vitesses des molécules d'air produit un bruit.

d. La considération du champ acoustique, c'est-à-dire l'inégale répartition du mouvement sur une surface sphérique de propagation, trouverait encore son application dans la théorie des tuyaux ouverts, où la théorie de Helmholtz suppose une répartition uniforme du mouvement communiqué à l'extérieur.

CHAPITRE III.

Partie expérimentale.

I. — Les phénomènes sonores des projectiles.

41. *Conditions d'observation.* — Les phénomènes dont nous avons exposé la théorie au Chapitre I, § IV, ne prennent une netteté et une intensité suffisantes pour que l'observation en soit aisée que lorsque la vitesse du mobile devient considérable. Aussi est-ce l'artillerie qui a eu l'occasion de les observer tout d'abord, de les expliquer ensuite et enfin de les utiliser.

Tant que les vitesses initiales des projectiles n'ont point dépassé notablement la vitesse du son, le champ acoustique sphérique (ou à peu près sphérique), créé par le déplacement du projectile dans l'air, était limité à l'avant par une surface très voisine de l'onde de la détonation produite à la bouche de la pièce par la sortie violente des gaz de la poudre. Aucun phénomène sonore distinct n'était perceptible pour un observateur placé en un point de l'espace.

Mais, avec l'accroissement continu des vitesses des canons de la Marine, des phénomènes nouveaux furent bientôt signalés.

Au champ de tir de Gâvre, où l'artillerie de la Marine effectue des expériences journalières, le capitaine Jacob constate en 1886 que, pour un observateur placé dans le plan de la trajectoire, la vitesse du son produit par le tir d'une bouche à feu était constamment plus grande que la vitesse théorique.

En moyenne, avec les canons de cette époque tirant à 550^m de vitesse initiale, la vitesse du son paraissait être de 360^m.

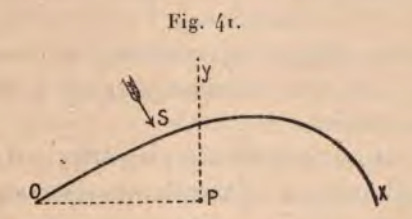
L'explication de ce phénomène pouvait être cherchée dans l'hypothèse que les ébranlements communiqués à l'air par la détonation n'étaient pas très petits et que, de ce fait, la vitesse du son devait être augmentée.

Mais le phénomène ne tarda pas à se préciser et les études entreprises vers cette époque avec le fusil modèle 1886, que l'on tirait dans les champs d'expériences à la vitesse de 700^m, permirent une observation plus précise.

A l'École de tir de Châlons le capitaine Journée distingue très nettement le bruit du projectile du bruit de la détonation; dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences (1), il décrit les faits qu'il a observés, les mesures qu'il a faites et essaye une théorie du phénomène; il énonce que le bruit perçu par un observateur provient du pied de la normale abaissée de l'oreille sur la trajectoire.

42. *Observations de Gâvre.* — A Gâvre, l'attention de la Commission ne cessait de se porter vers l'étude expérimentale de cette question. L'augmentation des vitesses

Fig. 41.



des canons de la Marine était constante et rapide; elles atteignirent bientôt 800^m pour les canons en service et furent portées à 1000^m et 1200^m dans les tirs de polygone.

Le phénomène a donc pu être observé de plus en plus

(1) *Comptes rendus*, 23 janvier 1888.

facilement ; ses caractères se sont précisés, et l'on a pu se rendre un compte exact de toutes les circonstances de sa production. On peut résumer ainsi qu'il suit l'ensemble des très nombreuses expériences faites à Gâvre.

Supposons qu'une bouche à feu placée en O tire dans la direction OX et qu'un observateur soit placé en P dans le plan de tir ou dans le voisinage de ce plan. Le coup parti, cet observateur entend tout d'abord un bruit *sec et violent* ressemblant à l'explosion d'un projectile chargé qui éclaterait dans l'air. Ce bruit semble venir des hautes régions de l'atmosphère, et émaner d'un point S situé à l'intérieur de l'angle OPY formé par la verticale de l'observateur et la ligne qui le joint à la pièce. Un *silence complet* succède à cette explosion ; la durée de ce silence est d'ailleurs variable avec la vitesse initiale, l'angle de tir, la position du point P.

Puis le bruit de la *détonation* arrive en P à l'observateur ; ce bruit semble très nettement provenir de la pièce dans la direction PO.

Comme ces observations, et la mesure des intervalles des bruits entendus, peuvent se faire très facilement dans presque tous les tirs balistiques, les procès-verbaux de la Commission de Gâvre en contiennent un très grand nombre qui concordent absolument quant à l'allure générale du phénomène.

43. *Détermination du cône sonore.* — La première question qu'il importait d'élucider était de savoir de quel point de la trajectoire émanait le bruit entendu.

Et, faisant simplement les deux hypothèses que le bruit provient du projectile et qu'il chemine dans l'air avec la vitesse du son, le capitaine de Labouret, par une élégante solution d'un problème de minimum (16), détermine le *cône sonore* qui passe en P, et dont le demi-angle au sommet ψ est tel que $\cos\psi = \frac{a}{v}$.

L'application de la théorie du cône sonore aux tirs de Gâvre était des plus satisfaisantes [1].

Les travaux de MM. Journée et de Labouret furent présentés à la Société française de Physique le 20 janvier 1888 par le général Sebert, qui les commenta dans une Note étendue.

44. *Les interrupteurs électro-acoustiques.* — Aussitôt que la théorie du champ acoustique eut été dotée par le capitaine de Labouret de son premier théorème, le capitaine Gossot, alors membre de la Commission de Gâvre,

Fig. 42.

fit (1889) une application des plus ingénieuses de ces résultats à la mesure des vitesses des projectiles (*voir* Chap. II, § IV).

Les interrupteurs électro-acoustiques employés à Gâvre pour ces mesures se composent :

1° D'une *membrane* métallique m en fer-blanc placée au foyer d'un paraboloïde en laiton q;

2° D'un *pendule métallique p* avec contact en platine du centre de la membrane. Ce pendule est relié par une tige à un axe horizontal a, et est constamment et régulièrement appuyé contre la membrane par le contrepoids r.

Le pendule p et le paraboloïde q font partie du cir-

---

(1) *Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XVI, 1888, p. 369.

cuit d'un chronographe électrique, circuit qui est rompu lors du choc de l'onde sonore contre la membrane *m*.

45. *Travaux postérieurs.* — Les deux branches théoriques et pratiques de l'étude du champ acoustique ont donné lieu à des travaux dont nous donnons plus loin la bibliographie.

Le commandant Hartmann, dans la *Revue d'Artillerie*, donnait en 1890 un résumé des travaux parus, et présentait les photographies balistiques du Dr Mach.

Le colonel Moisson en 1891, le capitaine Jacob en 1892, étudièrent le phénomène au point de vue physique et hydrodynamique, en prenant comme point de départ la loi adiabatique d'écoulement des gaz.

Nous avons en 1893 donné un premier essai de théorie géométrique du phénomène, et nous avons en particulier discuté la condition $\frac{d^2\theta}{dt^2} > 0$ (23), que le capitaine de Labouret avait interprétée peu exactement; le théorème sur le nombre de coups de tonnerre entendus par un observateur était énoncé dans cette étude.

Un Mémoire plus complet sur le *champ acoustique* a été publié par nous en 1903-1904 dans la *Revue d'Artillerie* (1); nous avons déjà dit que la partie spécialement mécanique devait être tenue pour erronée (*voir* page 1, la note au bas de la page).

Le présent Mémoire développe et complète la théorie géométrique du champ acoustique.

---

(1) En présentant ce Mémoire à l'Académie des Sciences M. le général Sebert a donné un résumé complet de la question et exposé les divers travaux auxquels elle avait donné lieu (*Comptes rendus*, 10 août 1903).

II. — Photographies balistiques.

46. *Travaux du Docteur Mach.* — A l'époque même où en France étaient enregistrées les premières observations des phénomènes sonores des projectiles, un savant viennois, le Docteur Mach, abordait la même question par une voie toute différente. Il réussissait, en effet, à photographier les projectiles en mouvement par une méthode optique spéciale qui rendait visibles les surfaces de séparation de fluides d'indices de réfraction différents.

On trouvera l'exposé de la méthode, la description des appareils et le résumé des vues du Docteur Mach sur le sujet dans deux articles que la *Revue d'Artillerie* a publiés en mars 1888 et en octobre 1889.

En Angleterre, le physicien Boys a obtenu de son côté de bonnes épreuves photographiques.

47. *Photographies du Laboratoire central de la Marine.* — L'appareil employé au Laboratoire central de la Marine pour la photographie de balles de fusil en mouvement est disposé comme il suit :

Le fusil F est enveloppé à sa bouche par une boîte G fermée par deux membranes en caoutchouc. Ce dispositif empêche la lueur du coup de venir impressionner la plaque photographique.

Une boîte à sable H reçoit la balle (*fig.* 43).

Le projectile rencontre sur son trajet le fil T qu'il coupe.

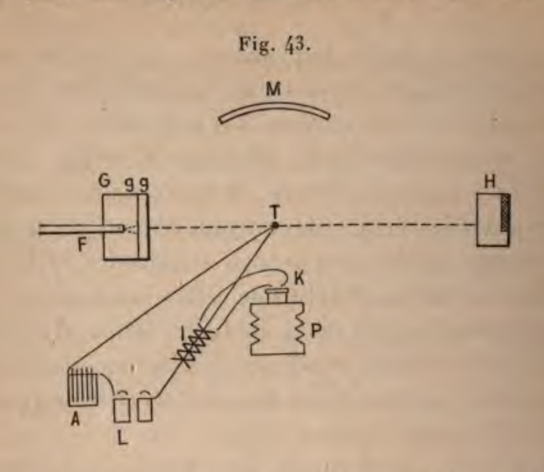
Ce fil est parcouru par un courant primaire fourni par *l'accumulateur A* et qui passe par un *condensateur*.

Un circuit secondaire sera fourni par *la bobine d'induction I* et produira une étincelle en *k* devant l'objectif (*fig.* 44).

L'expérience a lieu dans une chambre obscure et l'objectif de l'appareil photographique P est constamment

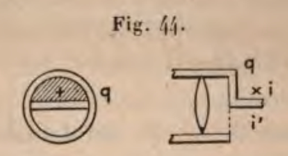
ouvert. Mais cet objectif est à demi recouvert par une plaquette q devant laquelle en i on fait éclater l'étincelle.

Fig. 43.



D'après ce dispositif on se rend compte que l'étincelle électrique i n'impressionnera pas la plaque sensible.

Fig. 44.



Mais devant l'objectif est un grand miroir sphérique M placé de telle sorte que l'image réfléchie de l'étincelle i se produise en i' devant la partie libre de l'objectif. Ces rayons réfléchis rencontrent la balle en mouvement qui vient de rompre le fil T : ils donnent donc comme image l'ombre de la balle et la figure des ondes aériennes que leur différence d'indice de réfraction avec les couches au repos de l'air rend visibles.

48. *Résultats obtenus.* — Nous donnons ci-après la reproduction de deux des photographies balistiques obtenues au Laboratoire central de la Marine.

On y constate très nettement l'existence des deux

Fig. 45.



champs *acoustiques N et Æ*, de l'*onde sonore*, et de l'*onde neutre.*

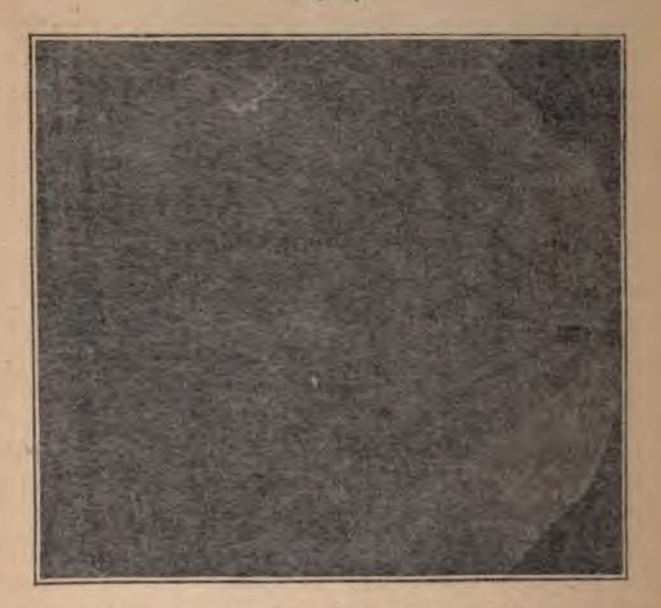
Fig. 46.



Elles reproduisent presque exactement la figure théorique du champ acoustique. A l'avant du projectile sur la

photographie l'*onde sonore* s'arrondit et l'*onde neutre* ne touche pas le projectile à la pointe. Ce sont là des perturbations de la région Σ (3), loin de laquelle il faut

Fig. 47.



se placer pour observer les phénomènes dans toute leur simplicité.

BIBLIOGRAPHIE.

On peut consulter :

1° Pour la théorie du phénomène.

Capitaine Jacob. — Note sur la propagation du son produit par le tir des bouches à feu (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XIV, 1886, p. 563).

Capitaine Journée. — Sur le mode de propagation du son des détonations (*Communication à la Société de Physique*, 1888).

Capitaine DE LABOURET. — Propagation du son pendant le tir (*Mémorial de l'Artillerie de Marine*, t. XVI, 1888, p. 359).

Docteur MACH. — Fixation photographique des phénomènes auxquels donne lieu le projectile pendant son trajet dans l'air (*Revue d'Artillerie*, t. XXXI, 1888, p. 579).

Capitaine HARTMANN. — Expériences de photographie balistique (*Revue d'Artillerie*, t. XXXVII, 1890, p. 62, 397, 493).

Docteur MACH. — Photographies de projectiles en mouvement (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XVIII, 1890, p. 555).

Colonel MOISSON. — Les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XIX, 1891, p. 857).

Capitaine JACOB. — Les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XX, 1892, p. 33 et 229).

Capitaine CHARBONNIER. — Note sur les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XXI, 1893, p. 547).

Lieutenant de vaisseau REVEILLE. — Note sur un phénomène observé pendant le tir des projectiles à grande vitesse initiale (*Revue maritime et coloniale*, novembre 1894).

Commandant CHARBONNIER. — Le champ acoustique (*Revue d'Artillerie*, décembre 1903 et janvier 1904).

Général SEBERT. — Sur l'aérodynamique et la théorie du champ acoustique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 10 août 1903).

Commandant CHARBONNIER. — Traité de Balistique extérieure (Béranger), 1904.

Lieutenant E. CORADIN. — Les ondes aériennes (*Revue générale des Sciences*, février 1904).

2° Pour l'application à la mesure des vitesses.

RAPPORT DE LA COMMISSION DE GAVRE, n° 1121. — Mesure des vitesses restantes des projectiles au moyen des phénomènes sonores produits pendant le tir, 1890.

Capitaine Gossot. — Détermination des vitesses des projectiles au moyen des phénomènes sonores (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XIX, 1891, p. 181).

Rapport de la Commission de Gavre, n° 1385. — Mesure des vitesses initiales des projectiles au moyen des phénomènes sonores produits pendant le tir (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XXII, 1894, p. 181).

Commandant Henry. — Cours d'Artillerie de l'École d'application. — Leçons sur les travaux récents, 1892-1893.

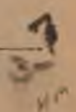
Capitaine Dévé. — Mesure des vitesses initiales des fusils à l'aide d'interrupteurs électro-acoustiques et considérations sur la nature du bruit des projectiles (*Revue d'Artillerie*, t. XLVII, 1896, p. 473).

Rapport de la Commission de Gavre, n° 1474. — Mesure des vitesses restantes au moyen des phénomènes sonores sur les trajectoires tendues, 1899.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VIII (8e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VIII
DE LA 8e SÉRIE.



37751 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.